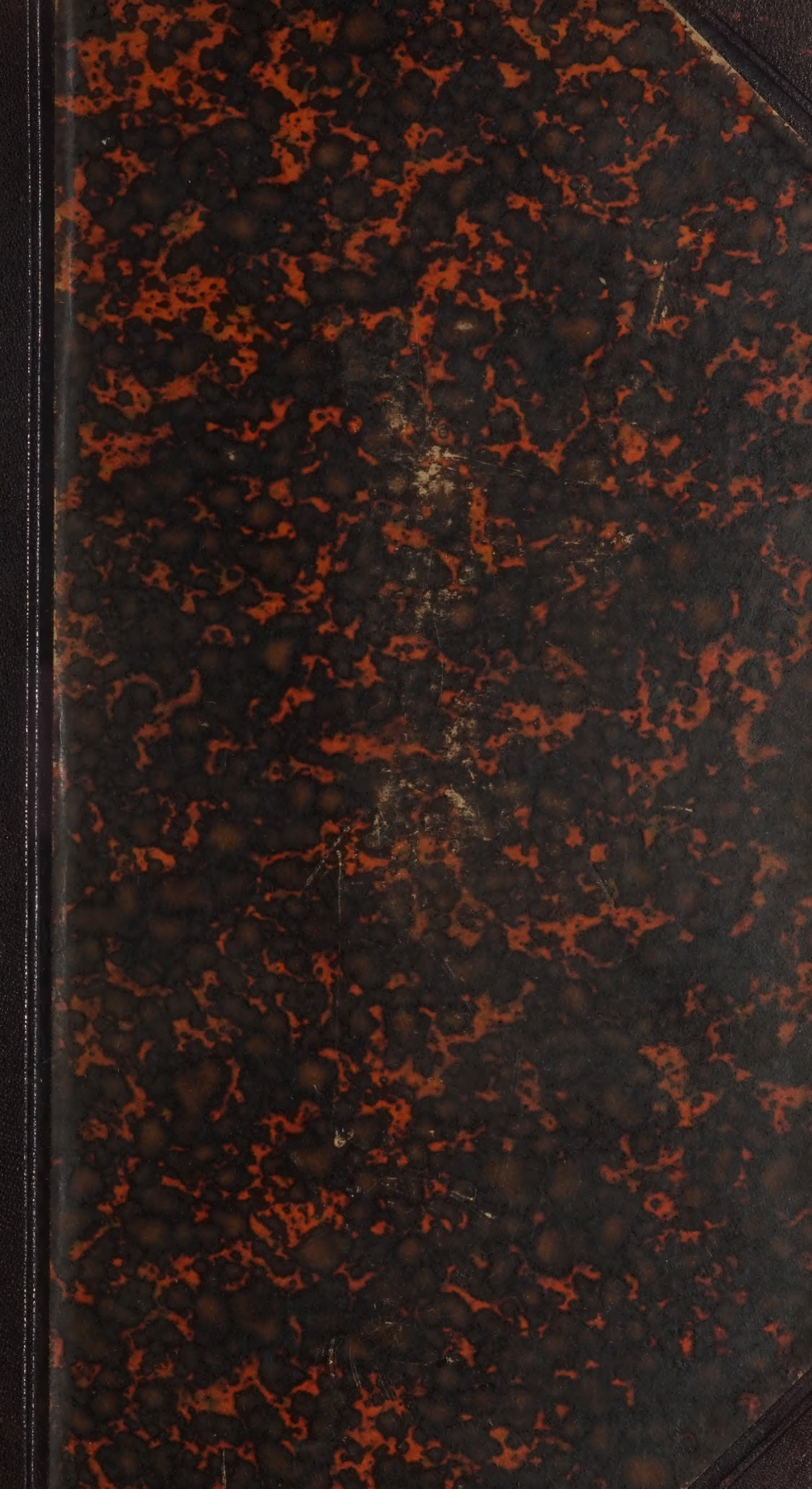


Abbildungen
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

GRAHAM-OTTO'S

AUSFÜHRLICHES

LEHRBUCH DER CHEMIE

ERSTER BAND

IN DREI ABTHEILUNGEN

PHYSIKALISCHE UND THEORETISCHE CHEMIE

VON

DR. A. HORSTMANN
Professor an der Universität
Heidelberg

DR. H. LANDOLT
Professor an der Universität
Berlin

UND

DR. A. WINKELMANN
Professor der Physik an der Universität Jena

MIT ABBILDUNGEN UND EINER FARBIGEN TAFEL

DRITTE ABTHEILUNG

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1898

LEHRBUCH

DER

PHYSIKALISCHEN UND THEORETISCHEN

CHEMIE

VON

Dr. A. HORSTMANN
Professor an der Universität
Heidelberg

Dr. H. LANDOLT
Professor an der Universität
Berlin

UND

Dr. A. WINKELMANN
Professor der Physik an der Universität Jena

DRITTE, GÄNZLICH UMGEARBEITETE AUFLAGE
DES IN DEN FRÜHEREN AUFLAGEN VON
BUFF, KOPP UND ZAMMINER
BEARBEITETEN WERKES

IN DREI ABTHEILUNGEN

DRITTE ABTHEILUNG

BEZIEHUNGEN ZWISCHEN PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN
UND
CHEMISCHER ZUSAMMENSETZUNG DER KÖRPER

Unter Mitwirkung von Prof. Dr. A. Arzruní-Aachen,
Prof. Dr. A. Horstmann-Heidelberg, Prof. Dr. G. Krüss-München und
Dr. H. Krüss-Hamburg, Dr. W. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. R. Přibram-Czernowitz, Dr. E. Rimbach-Berlin, Dr. O. Schönrock-Berlin

herausgegeben von

Dr. H. LANDOLT
Professor an der Universität Berlin

MIT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1898

VORWORT.

Der erste Band von Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuch der Chemie, welcher zuletzt 1863 in zweiter Auflage von H. Buff, H. Kopp und F. Zamminer unter dem Titel „Physikalische und theoretische Chemie“ herausgegeben worden war, hat in der vorliegenden dritten Auflage eine vollständige Umarbeitung erfahren. Das Werk wurde in drei Bände zerlegt, und von diesen ist der erste „Physikalische Lehren von A. Winkelmann“, sowie der zweite „Theoretische Chemie mit Einschluss der Thermochemie von A. Horstmann“ bereits im Jahre 1885 erschienen. Die dritte Abtheilung, enthaltend „die Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper“, hatte ich in Gemeinschaft mit den Herren A. Arzruní, A. Horstmann, G. und H. Krüss, W. Marckwald, R. Přibram, E. Rimbach und O. Schönrock zur Bearbeitung übernommen. Von diesem Bande wurde 1893 eine erste Hälfte ausgegeben, welche die Abschnitte: 1. Krystallform, 2. Raumerfüllung, 3. Innere Reibung umfasste, und nunmehr folgen in der zweiten Hälfte die Capitel: 4. Schmelzpunkt, 5. Siedepunkt, 6. Lichtbrechung, 7. Spectren einfacher und zusammengesetzter Körper, 8. Optisches Drehungsvermögen, 9. Elektromagnetische Drehung. Damit ist das Werk abgeschlossen.

Zwischen dem Erscheinen der ersten und der zweiten Häfte des vorliegenden Bandes ist leider in Folge verschiedener Hindernisse ein Zeitraum von fünf Jahren verflossen. Es darf indessen bemerkt werden, dass diese Verzögerung für mehrere Capitel von erheblichem Vortheil geworden ist, indem erst das seit der neuesten Zeit vorliegende Beobachtungsmaterial es ermöglicht hat, die betreffenden Disciplinen in abgerundeter Form darzustellen. Dies gilt besonders von dem Abschnitte über die Beziehungen zwischen elektromagnetischer Drehung und chemischer Zusammensetzung, wo die zum ersten Male

vorgenommene umfassende Bearbeitung mehrfache neue Relationen, z. B. eine solche der Atomdrehung von Metallen zur Stellung der letzteren im natürlichen System der Elemente hat auffinden lassen.

Bezüglich der einzelnen Abschnitte ist noch Folgendes zu bemerken.

Es ist abgeschlossen worden:

Cap. I. Krystallform von Prof. Dr. Arzruní im Jahre 1892.

Cap. II. Raumerfüllung von Prof. Dr. Horstmann etwa 1890.

Cap. III. Innere Reibung von Prof. Dr. Přibram 1892.

Cap. IV. Schmelzpunkt von Dr. W. Marckwald, Anfang 1897.

Cap. V. Siedepunkt von Demselben, Anfang 1897.

Cap. VI. Lichtbrechung von Dr. E. Rimbach, Mitte 1897.

Cap. VII. Spectren. Dieser Abschnitt wurde von Prof. Dr. G. Krüss in München schon im Jahre 1889 niedergeschrieben, und ist nach dessen leider bald erfolgtem Tode von Dr. H. Krüss in Hamburg mit einem bis Ende 1895 gehenden Nachtrage versehen worden.

Cap. VIII. Optische Drehung. Das Capitel ist ein Auszug aus meinem Anfang d. J. erschienenen Buche „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen" unter Hinzufügung einiger neuerer bis Frühjahr 1898 veröffentlichter Beobachtungen.

Cap. IX. Elektromagnetische Drehung von Dr. O. Schönrock, beendigt Mai 1898.

Bei der Beendigung des Werkes erfülle ich mit Freude die Pflicht, den Herren Mitarbeitern für ihre Beihülfe meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Berlin, im August 1898.

H. Landolt.

INHALTSÜBERSICHT.

Erstes Capitel.

Die Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung.

Von Professor Dr. A. Arzruni in Aachen.

Zweites Capitel.

Die Beziehungen zwischen der Raumerfüllung fester und flüssiger Körper und deren chemische Zusammensetzung.

Von Professor Dr. **A. Horstmann** in Heidelberg.

Drittes Capitel.

Ueber die Beziehungen zwischen innerer Reibung und der chemischen Zusammenstellung flüssiger Substanzen.

Von Professor Dr. **R. Přibram** in Czernowitz.

Viertes Capitel.

Ueber die Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten und der Zusammesentzung der chemischen Verbindungen.

Von Dr. **W. Marckwald** in Berlin.

Fünftes Capitel.

Ueber die Beziehungen zwischen den Siedepunkten und der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen.

Von Dr. **W. Marckwald** in Berlin.

Sechstes Capitel.

Ueber die Beziehungen zwischen Lichtbrechung und chemischer Zusammensetzung der Körper.

Von Dr. E. Rimbach in Berlin.

1. Allgemeines.

2. Molecularrefraction und Körperconstitution.

a) Brechungsvermögen flüssiger Körper.

Stickstoffhaltige Substanzen.

Verbindungen anderer Elemente.

Siebentes Capitel.

Beziehungen zwischen der chemischen Natur und den Spectren einfacher und zusammengesetzter Körper.

Von Prof. Dr. Gerh. Krüss in München u. Dr. Hugo Krüss in Hamburg.

II. Absorptionsspectren.

Nachtrag.

I. Emissionsspectren.

II. Absorptionsspectren.

Achtes Capitel.

Die Beziehungen zwischen optischem Drehungsvermögen organischer Substanzen und deren chemischer Zusammensetzung.

Von Prof. Dr. **H. Landolt** in Berlin.

I. Allgemeine Verhältnisse der optischen Activität.

II. Zusammenhang des Drehvermögens mit der chemischen Constitution der Kohlenstoffverbindungen.

Physikalisches und chemisches Verhalten der optischen Modificationen.

Neuntes Capitel.

Beziehungen zwischen der elektromagnetischen Drehung fester und flüssiger Körper und deren chemischer Zusammensetzung.

Von Dr. O. Schönrock in Berlin.

Erster Theil.

Einleitung. Bezeichnungen und Rechnungsformeln.

Zweiter Theil.

Anorganische Verbindungen.

Dritter Theil.

Fettkörper.

Vierter Theil.

Aromatische Körper.

Erstes Capitel.

Die Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung.

Von

Prof. Dr. A. Arzruní
in Aachen.

EINLEITUNG.

Dem synthetisch arbeitenden Chemiker ist es bekannt, dass je reiner, d. h. freier von fremden mechanischen Beimengungen ein fester Körper von bestimmter chemischer Zusammensetzung ist, er um so leichter in krystallisirtem Zustande erhalten werden kann. Namentlich kommt es beim Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie häufig genug vor, dass die Fähigkeit eines Körpers zu krystallisiren zu seiner Darstellung in reinem Zustande benutzt wird. Das Umkrystallisiren wird in Folge dessen als Trennungsmittel angewendet, zumal jedem Körper ein eigener Grad von Löslichkeit zukommt und er daher aus einem mechanischen Gemenge gesondert, nicht gleichzeitig mit anderen, auskrystallisiren muss [1]). Aber auch eine andere Eigenschaft lässt sich zur Unterscheidung

[1]) Die auf einer eigenen Löslichkeit jedes Körpers bei gegebener Temperatur beruhende fractionirte Krystallisation hat ihr Analogon in der fractionirten Destillation, welche ihrerseits auf der jedem Körper eigenen Verdampfungstemperatur beruht. — Die jetzt allgemein anerkannte Thatsache der Reinigung durch Umkrystallisiren war im Jahre 1814 noch eine strittige Frage. Desormes und Clément (Ann. chim. **92**, 248. De l'épuration des corps par la cristallisation) unternahmen es daher, die Wahrheit dieser Thatsache nachzuweisen und stellten zu diesem Behufe mannigfaltige Versuche an. Sie erwähnen, dass die Mehrzahl der damaligen Chemiker entgegengesetzter Ansicht war, ja, um eine grössere Reinheit der Salze zu erlangen, sogar die Krystallisation zu hindern empfahl. Deswegen wurde zu jener Zeit in fiscalischen Fabriken der Salpeter durch fortwährendes Umrühren der erkaltenden Lösung „raffinirt". Denselben Gegenstand behandelte auch Armand Séguin (Ann. chim. **92**, 70, 1814) und gelangte zu demselben Ergebniss. Vergl. auch Longchamp, Ann. chim. phys. 1818, **9**, 200. Bemerkenswerth ist es übrigens, dass Haüy bereits im Jahre 1801 (Traité de Min. **1**, 161) die Reinigung der Salze (speciell des Salpeters) durch mehrfache Auflösung und erneute Krystallisation bekannt war. Aber auch schon zu einer viel früheren Zeit, um die Mitte des achten Jahrhunderts, hatte der Alchemist Geber (Dschâbir Ben Hajjân oder el-Sufi) Umkrystallisiren als Reinigungsmittel für künstliche Salze vorgeschrieben. Vergl. Kopp, Geschichte d. Chemie, Braunschweig **2** (1844), 402; Kopp, Beiträge zur Gesch. d. Chemie, Braunschweig **3** (1875), 13 u. 39. Ueber fractionirte Krystallisation, Lösungsfähigkeit übersättigter Lösungen vergl. ferner: Berthollet, Statique chimique **1**, 52 ff., 92 ff. 1803; Vauquelin, Expériences sur la dissolution du sel marin etc. Ann. chim. **13**, 86, 1792; Lowitz, Ann. chim. **22**, 26, 1797.

verschiedener in Gemengen befindlicher Stoffe verwerthen — die Krystallgestalt.

Dass jedem festen Körper von bestimmter chemischer Zusammensetzung eine eigene Krystallgestalt zukommt, ist ein Erfahrungssatz, welchen bereits Romé de l'Isle erkannt und namentlich Haüy seinem ganzen Werthe nach zu würdigen gelehrt hat [1]). Aus demselben lässt sich schliessen, dass chemische Zusammensetzung und Krystallgestalt nicht von einander unabhängige Eigenschaften der Körper sind, dass sie vielmehr in einem engen, gewissen Gesetzen unterworfenen Zusammenhange mit einander stehen.

Im Nachstehenden sollen diese Gesetze, soweit sie erforscht sind, dargelegt werden. Dafür ist es aber nicht überflüssig, zunächst einige allgemeine Begriffe über das Wesen und die hauptsächlichsten Eigenschaften jener Gebilde, welche Krystalle genannt werden, in Erinnerung zu bringen.

Ein Krystall ist ein fester Körper von regelmässigem innerem Bau, durch welchen auch seine äussere regelmässige Begrenzung bedingt ist. Allein reicht diese letztere Eigenschaft zur Definition des Begriffes „Krystall" nicht aus. Man kann einem structurlosen (amorphen) Körper, wie Glas, künstlich eine regelmässige Gestalt, etwa diejenige eines Würfels, einer regelmässigen zwölfflächigen Pyramide u. dergl. verleihen, vermag ihn aber dadurch nicht mit einem regelmässigen inneren Bau zu versehen, ihn in einen Krystall umzuwandeln. Wird, umgekehrt, die äussere regelmässige Begrenzung eines regelmässig gebauten Körpers zerstört, so

---

[1]) Romé de l'Isle war von der Richtigkeit seiner Auffassung so sehr durchdrungen, dass er sie gegen angesehene Gelehrten jener Zeit, wie Bergmann und namentlich den maassgebenden Grafen de Buffon, vertheidigte. Er citirt u. A. auch des letzteren Ausspruch: „La forme de cristallisation n'est pas un caractère constant mais plus équivoque qu'aucun autre des caractères par lesquels on doit distinguer les minéraux" (Cristallogr. 2[de] édit. 1783, **1**, XVIII), um sein Erstaunen darüber auszudrücken. Er selbst definirt die Krystallisation als „la propriété d'affecter une figure poliédre constante et déterminée dans chaque espèce" (ibid. **1**, 1). Weiter spricht er sich noch deutlicher aus. Nachdem er hervorgehoben hat, dass dieselben Formen zwar an vielen Substanzen auftreten und also diese Eigenschaft allein nicht ausreicht, um als Grundlage für eine Klassification zu dienen, fährt er fort: „mais celà n'empêche point que ces formes ne puissent être considérées comme un des principaux caractères distinctifs de chacune des substances où elles se manifestent, puisqu'elles dérivent de la nature même de ces substances et de la combinaison plus ou moins intime de leurs principes constituants" (ibid. **1**, 76). — Zur Beurtheilung des Standpunktes von Haüy bedarf es kaum ausdrücklicher Citate, da ja sein ganzes System auf dem Principe aufgebaut ist, dass jedem Körper von bestimmter chemischer Zusammensetzung eine besondere Form eigen ist. Auf diesem Principe beruht auch die mikrochemische Analyse, welche von zahlreichen Forschern, namentlich bei mikroskopischen Untersuchungen von Gesteinen, angewandt wird. Als Methode eingehend ausgearbeitet, bildet sie den Gegenstand einer umfassenden Litteratur. Erwähnt mögen nur werden: Bořický, Arch. naturw. Landesdurchf. von Böhmen 1877, III, [5]; Th. H. Behrens, Versl. en meded. af d. natuurk. [2] XVII, Amsterdam 1881 und desselben Verfassers ausgezeichnetes „Essai d'une Méthode d'analyse qualitative microchimique" in Ann. de l'École Polytéchn. de Delft. 1890, **6**, 82 bis 176 (vergl. auch N. Jahrb. f. Min. Beilageband **7**, 435, 1891). O. Lehmann, Wiedem. Ann. 1881, **13**, 506; Haushofer, Mikrochemische Reactionen, Braunschweig 1885; Klement et Renard, Réactions microchimiques, Bruxelles 1886, sowie die ansehnliche Reihe der Arbeiten des Herrn A. Streng im N. Jahrb. f. Min.

wird er hierdurch seiner inneren Structur nicht beraubt. In dem ersten Falle ist die Gestalt von dem Bau unabhängig und willkürlich; im zweiten ist sie das gesetzmässige Ergebniss des letzteren.

Es sind physikalische Eigenschaften der Krystalle, welche zur Annahme und zum Nachweis eines regelmässigen Baues in denselben geführt haben. Es hat sich ergeben, dass bestimmte Eigenschaften an ganz bestimmte Richtungen in den Krystallen gebunden sind, während andere Richtungen ein abweichendes Verhalten aufweisen.

Auf Grund des gesetzmässigen Verhaltens der Krystalle den Einwirkungen des Lichtes, der Wärme u. s. w. gegenüber, aus der Constanz der Elasticität, der Härte, der Cohäsion u. s. w. in bestimmten Richtungen hat man geschlossen, dass sie ganz bestimmte Anordnungen ihrer kleinsten Theilchen besitzen müssen. Neuere Untersuchungen haben denn auch gezeigt, welche Anordnungen möglich, welche andere vollkommen ausgeschlossen sind, und erwiesen, dass die möglichen Anordnungen hinsichtlich ihrer Eigenschaften im Allgemeinen und ihrer Symmetrieverhältnisse im Besonderen sich genau mit den beobachteten Symmetriefällen decken. Auf theoretischem Wege ist man mithin dazu gekommen, festzustellen, dass nur die beobachteten Krystallsysteme möglich sind, und keine anderen[1]).

Zu einem und demselben Krystallsystem gehören alle diejenigen Krystallgebilde, welche denselben Grad der Symmetrie aufweisen, bezw. aus einem solchen sich gesetzmässig ableiten lassen. Da aber alle bekannten und abzuleitenden Fälle auf sechs Arten der Symmetrie zurückführbar sind, so ist auch die Zahl der Krystallsysteme — sechs. In einigen Krystallsystemen unterscheidet man aber mehrere Abtheilungen, die in gesetzmässigem Zusammenhange mit einander stehen. Lässt sich auch die Gesammtheit der krystallisirten Körper, welche recht gross ist, in diese wenigen Gruppen zusammenfassen, so muss die Gestalt jedes einzelnen ausser dem Grade der Symmetrie, welchem er angehört, sich noch durch andere Merkmale von derjenigen anderer Körper unterscheiden. Diese Merkmale nennt man krystallographische Constanten des Körpers und unterscheidet geometrische[2]) und physikalische. Die einen wie die anderen verdienen diese Bezeichnung im

---

[1]) Vergl. L. Sohncke, Gruppirung der Moleküle in den Krystallen — eine theoretische Ableitung der Krystallsysteme. Pogg. Ann. **132**, 75, 1867. — Die unbegr. regelm. Punktsysteme als Grundl. e. Theor. der Krystallstruct. Verh. naturw. Ver. Karlsruhe 1876, Heft VII. — Entw. e. Theor. der Krystallstruct., Leipzig 1879, in 8°. — Zurückweis. e. Einwurfs geg. d. neue Theor. d. Krystallstruct. Wiedem. Ann. **6**, 545, 1879. — Ableit. d. Grundges. d. Krystallogr. a. d. Theor. d. Krystallstruct. ibid. **16**, 489, 1882 und Verh. naturw. Ver. Karlsruhe 1882, Nr. 9. — Elementarer Nachweis einer Eigensch. parallelepiped. Punktsysteme, Zeitschr. f. Krystallogr. **13**, 209, 1888. — Ueber Spaltungsfl. u. natürl. Krystallfl. ibid. 214. — Bemerkung zu Herrn Wulff's Theor. d. Krystallstruct. ibid. **14**, 417, 1888. — Erweiterung d. Theor. d. Krystallstruct. ibid. 426. — L. Wulff, Ueber d. regelm. Punktsysteme, ibid. **13**, 503, 1888.

[2]) Die Erkenntniss der Beständigkeit der Flächenwinkel der Krystalle wird gewöhnlich Nikolaus Steno (1638 — 1687), der diese Eigenschaft am Bergkrystall (1669) beobachtete, zugeschrieben. Qu. Sella machte indessen [Relazione alla R. Accad. delle scienze di Torino sulla memoria di G. Struever intitolata „Studii sulla mineralogia italiana. Pirite del Piemonte e dell' Elba"; Atti R. Accad. Torino **4**, 285 (oder 14 des Sonderabdruckes), 1869 — Adunanza

Allgemeinen, streng genommen, nur bei gleichbleibender Temperatur während sie, bei Aenderung der letzteren, theils ihre Grösse, theils auch ihre Richtung verändern, jedoch stets unter Beibehaltung desselben Grades der Symmetrie. Es giebt indessen auch Fälle, in denen der Temperaturwechsel bei den geometrischen Constanten gar keine oder nur eine theilweise Aenderung hervorruft. Diese Unveränderlichkeit ist ganz allgemein für diejenigen Körper gültig, welche im sogenannten regulären System krystallisiren, während die theilweise Aenderung denjenigen Körpern eigen ist, welche, neben singulären, auch mehrere gleichwerthige Symmetrierichtungen besitzen, also dem sogenannten hexagonalen und dem tetragonalen System angehören.

Bezieht man die die Krystalle begrenzenden Flächen auf drei sich in einem Punkte schneidende, aber nicht in einer Ebene liegende Geraden (Axen), so können die Krystallgestalten jedes Körpers durch die relative Länge dieser Axen und deren gegenseitige Neigungen charakterisirt werden. Zu Axen müssen solche Geraden gewählt werden, welche entweder als Durchschnittslinien (Kanten) je zweier Flächen am Krystall wirklich vorhanden oder als solche möglich sind. In denjenigen Fällen, in welchen im Krystalle eine höhere Symmetrie, als die des Centrums herrscht, ist es zweckmässig und allgemein üblich, zu krystallographischen Axen solche Geraden zu wählen, die als Symmetrierichtungen ausgezeichnet sind. Reichen dieselben nicht aus [wie z. B. im sogenannten monoklinen oder monosymmetrischen System, bei welchem nur eine Symmetrierichtung (Symmetrieaxe) und in Folge dessen nur eine zu dieser normale Symmetrieebene vorhanden ist], so wählt man zu den übrigen Axen irgend welche Durchschnittsrichtungen zweier Krystallflächen mit der Symmetrieebene. Diese beiden Flächen müssen aber natürlich mit letzterer nicht einer und derselben Zone angehören, da ihre Spuren auf der genannten Ebene sonst zusammenfallen würden. Zu krystallographischen Elementen (geometrischen Constanten) wählt man diejenigen Abschnitte der Axen, welche eine sogenannte Einheitsfläche (Grundform, Primärform) an ihnen hervorbringt. Diese Längen (Axenlängen) sind im Allgemeinen von einander unabhängige, irrationale, weil mit der Temperatur veränderliche Grössen. Da durch Parallelverschiebung der Einheitsfläche (oder jeder anderen Krystallfläche) die Axen-

---

del 13. Dicembre 1868] darauf aufmerksam, dass schon Vanoccio Biringuccio (über diesen vergl. Poggendorff, Biogr. Handw.) in seiner Schrift „de la pirotechnia", Venezia 1540, fogl. 29 auf die Beständigkeit der Winkel des Pyrites hinwies. Vergl. auch Alfonso Cossa, Su la vita etc. di Qu. Sella. R. Accad. dei Lincei, anno CCLXXXII, 1884 — 1885, Ser. 4a, Mem. Cl. d. sc. fis. mat. e nat. Vol. II, 13, Anm. — An einer grösseren Anzahl von Salzen beobachtete Domenico Guglielmini (1655 — 1710) dieselbe Eigenschaft und betonte, dass ein Körper (Salpeter) niemals die Gestalt eines anderen (Alaun) annehme, sondern sich durch Beständigkeit seiner Gestalt auszeichne, die auch bei veränderlicher Grösse und verschiedenartiger Ausdehnung ihrer Flächen in ihren Winkelwerthen unveränderlich bleibe. Er schloss daraus, dass auch in seinen kleinsten Theilchen der Krystall jedes Salzes dieselbe Gestalt besitze. Guglielmini's Schrift: De salibus. Dissert. physico-medico-mechanica 1688 oder 1707 war mir nicht zugänglich. Vergl. v. Kobell, Gesch. d. Min., München 1864, 19; Marx, Gesch. d. Crystallkunde, Carlsruhe 1825, 60 ff.; Kopp, Gesch. d. Chemie 2, 404, Braunschweig 1844.

längen in ihrem Längenverhältniss unverändert bleiben, so sind es nicht die absoluten, sondern die relativen Grössen (das sogenannte Axenverhältniss), welche constant sind und jede Krystallspecies charakterisiren. Von den drei Werthen wird der eine gewöhnlich zur Einheit gewählt und die beiden anderen in dieser Einheit ausgedrückt. Ist die Symmetrie des Körpers nicht höheren Grades und sind die gewählten Axen nicht auf einander senkrecht, so müssen ausser dem Axenverhältniss noch die von 90^0 abweichenden Neigungswinkel der Axen zu einander angegeben werden, welche ebenfalls zu den Elementen des Krystalls gehören.

In den meisten Fällen begnügt man sich mit drei Axen. Nur in einem System, dem hexagonalen, bezieht man die Gestalten auf vier Axen, weil hierdurch die Symmetrieverhältnisse dieser Gruppe von Krystallen ungezwungener veranschaulicht werden.

Der allgemeinste Fall der Angabe der geometrischen Constanten würde diejenige der drei Axenlängen a, b, c bezw. des Verhältnisses $a:b$ und $c:b$ und der drei Axenwinkel α, β, γ (bezw. b/c, a/c, a/b) erfordern (asymmetrisches oder triklines System). Der allgemeinste Fall erfordert demnach die Bestimmung von fünf von einander unabhängigen Grössen. Sobald eine der drei Axen Symmetrieaxe ist und also zu den beiden anderen normal steht, hätte man neben a, b, c nur den einen Winkel β anzugeben (monosymmetrisches oder monoklines System, Angabe dreier Grössen). — Der dritte Fall ist dadurch gekennzeichnet, dass alle drei Axen Symmetrieaxen sind, senkrecht auf einander stehen und nur ihrem Werthe nach verschieden sind. Die Elemente sind dann: a, b, c (rhombisches System, Angabe von zwei Grössen). Werden zwei der Axen gleichwerthig, so reicht die Angabe der relativen Grössen von a und c aus (tetragonales oder quadratisches System). Es können endlich alle drei Axen eines dreiaxigen Systems gleichwerthig werden und eine Angabe der Elemente dann nicht mehr erforderlich machen (reguläres oder tesserales System). Das sechste, auf vier Axen bezogene System zeichnet sich dadurch aus, dass drei unter 60^0 sich schneidende Axen unter einander gleichwerthig sind, die vierte auf denselben senkrecht steht und dass zur Charakterisirung eines in diesem System krystallisirenden Körpers die Relation $a:c$ genügt (hexagonales System).

An einem und demselben oder an verschiedenen Krystallen desselben Körpers können ausser der Grundgestalt noch unendlich viele andere (abgeleitete Gestalten) auftreten, deren Axenschnitte oder Parameter, auf dieselben Axenrichtungen bezogen, in einfachem rationalem Verhältniss zu denjenigen der Grundform stehen. An Stelle des Ausdrucks $a:b:c$ für die Grundform tritt ein anderer, etwa $ma:nb:pc$ oder $ua:vb:wc$ u. s. w., in welchen m zu u, n zu v, p zu w in einfachem rationalem Verhältniss stehen. Man spricht daher von dem Gesetz der Rationalität der Axenschnitte (oder Parameter) als von einem allgemein gültigen Gesetze in der Krystallographie. Dass die Erscheinung der Rationalität der Axenschnitte eine Folge des regelmässigen inneren Baues der Krystalle, einer regelmässigen Gruppirung der Molekel in denselben ist, ergiebt sich von selbst.

Alle bei einem und demselben Körper möglichen, zu einander im Verhältniss der Rationalität ihrer entsprechenden Parameter stehenden

Gestalten gehören einer Krystallreihe an und können entweder als einfache Gestalten (wenn geschlossen) oder zu zwei bezw. zu mehreren vereint (Combinationen) auftreten. Das Erscheinen einer Gestalt für sich, bezw. das Vorherrschen einer oder mehrerer in den Combinationen bedingt den Habitus des Krystalls. Dieser ist oft constant und daher charakteristisch für manchen Körper. Andere zeichnen sich hingegen durch Wechsel im Habitus aus, welcher dann von den Umständen, unter denen die Krystallisation vor sich ging, abhängig ist. Oft genügen ganz geringfügige, fremde Beimengungen in einer Lösung, damit die sich aus derselben ausscheidenden Krystalle einen abweichenden Habitus annehmen[1]).

[1]) Die Ursachen der Verschiedenheit des Habitus sind nur in allgemeinen Zügen bekannt, wenn es auch an Versuchen, diese schwierige Frage zu lösen, nicht gefehlt hat. Unsere Kenntniss beschränkt sich auf einzelne Fälle, aus denen allgemein gültige Gesetze ableiten zu können wir noch weit entfernt sind. Im Allgemeinen lässt sich behaupten, dass gleiche Bedingungen bei der Bildung eines Körpers gleichen Habitus seiner Krystalle bewirken; es fehlt uns aber die Möglichkeit, diese Bedingungen, von denen wir vielleicht die wichtigsten und entscheidendsten Einzelheiten nicht kennen, zu ermitteln. Wir sind auf Vermuthungen angewiesen, welche sich auf mehr oder weniger analoge Fälle bei experimentellen Darstellungen von Krystallen stützen. Das Unzureichende eines solchen Maassstabes liegt auf der Hand, namentlich schon aus dem Grunde, weil das für einen Körper Gültige keineswegs auf irgend welchen anderen übertragen werden darf. — Die Abhängigkeit des Habitus der Krystalle von der Beschaffenheit des Lösungsmittels war schon im vorigen Jahrhundert an einigen Beispielen bekannt geworden, so die Bildung oktaëdrischer Krystalle von Chlornatrium und hexaëdrischer von Chlorammonium aus Harnstoff enthaltenden Lösungen oder aus Harn, welcher mit diesen Chloriden gesättigt worden war, während aus reinen wässerigen Lösungen bekanntlich umgekehrt das erste Salz in Würfeln, das zweite in Oktaëdern krystallisirt. Bereits bei Romé de l'Isle (Crystallogr. 2de édit. 1783, **1**, 379, note 278) finden sich eingehende Angaben über Versuche, welche er selbst und Berniard über diese Erscheinung anstellten, nachdem Rouelle zufällig auf dieselbe gestossen war. — Später waren es de Fourcroy und Vauquelin, welche darauf bezügliche Versuche bekannt machten (Ann. chim. **31**, 66, 1799 — an VIIe und ausführlicher ibid. **32**, 130, 1799 — an VIIIe) und die „Umkehrung" der Gestalten beider Chloride nachwiesen. Den ersten Versuch, das Auftreten eines bestimmten Krystallhabitus auf Gesetzmässigkeiten zurückzuführen, machte F. S. Beudant in seinen „Recherches sur les causes qui déterminent les variations des formes cristallines d'une même substance minérale" (Ann. des Mines 1818, **3**, 239 bis 274 und 289 bis 344), in welchen man, neben jetzt nicht mehr aufrecht zu erhaltenden Behauptungen, eine Reihe scharfsinnig ausgedachter, durchgeführter und erklärter Versuche findet. Diese Experimente schliessen sich denjenigen an, welche Nicolas Leblanc mit Geschick einleitete und in seiner „Cristallotechnie" 1802 niedergelegt hat. (Vgl. auch: Journ. de physique etc. **31**, 29 und 93, 1787; **33**, 374, 1788 und **55**, 300, 1802). Von Bernhardi (Gehlen's Journ. 1809, **8**, 360 bis 423) rühren ähnliche Versuche her. Derselbe hatte schon erkannt, dass verschiedene Anschüsse verschiedene Formen zeigen, weil das Verhältniss zwischen Gelöstem und Lösungsmittel verändert wird; ferner, dass langsamere oder raschere Abkühlung der Lösung, die Temperatur überhaupt u. dgl. die Form beeinflussen. Hieran wären die Versuche des Herrn H. C. Sorby (Min. Soc. Gr. Brit. and Irel. 1879, **3**, 111; Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 624) anzureihen, welche den Einfluss der Krystallisationstemperatur und geringer Beimengungen auf den Habitus betreffen. Zahlreiche Beispiele über Aenderung des Habitus in Folge beobachteter Ursachen führt Herr Otto Lehmann in seiner „Molecularphysik" **1**, 303 ff., 1888 (Leipzig, Engelmann) an. — Höchst bemerkenswerth sind dem gegenüber die Beobachtungen des Herrn Strüver, Zeitschr. f. Kryst. 1878, **2**, 621, über die Constanz des Habitus einiger Santoninderivate, trotz wiederholten Umkrystallisirens. Noch auffallender aber ist die Thatsache, dass mehrere dieser Körper, zu verschiedenen Zeiten und auf ver-

Von den, einem und demselben Krystallsystem angehörenden Abtheilungen zeichnet sich die eine durch einen höheren Grad der Symmetrie als die übrigen aus. Ist eine einfache Krystallgestalt durch die grösstmögliche Anzahl von Flächen gleicher Lage begrenzt, wie es die höchste Symmetrie innerhalb eines Systems erfordert, so nennt man sie vollflächig oder holoëdrisch. Halbflächig oder hemiëdrisch werden dagegen diejenigen Formen genannt, welche nur halb soviel Flächen aufweisen, wie die ersteren, wobei die Vertheilung der Flächen gegen die gleichwerthigen Enden einer oder mehrerer gleichwerthiger Axen eine und dieselbe, eine regelmässige ist. Die Hemiëder lassen sich aus Holoëdern gesetzmässig ableiten. Sie entstehen durch das Wachsen (bezw. Verschwinden) entweder abwechselnder ganzer Oktanten (Achtel des Raumes), bezw. Dodekanten (Zwölftel des Raumes), oder je zweier benachbarter, aber zwei verschiedenen Raumtheilen angehörender Flächen, oder endlich abwechselnder einzelner Flächen der je flächenreichsten holoëdrischen Gestalt. Bei den Hemiëdern bleiben in Folge dessen bald die parallelen, bald die nicht parallelen Flächen erhalten und es entstehen demnach entweder parallelflächige oder geneigtflächige Hemiëder. Endlich giebt es Gestalten, deren Flächen bezüglich der Axen ebenfalls dieselbe Lage wie diejenigen der Holoëder besitzen, aber viermal so wenig an der Zahl sind. Sie heissen Viertelflächner oder Tetartoëder, und lassen sich in der Weise aus den Vollflächnern entstanden denken, dass auf letztere gleichzeitig (oder nach einander) zwei verschiedene Hemiëdriegesetze eingewirkt haben.

Die Hemiëder besitzen einen geringeren Grad der Symmetrie, als die Holoëder, aus denen sie sich ableiten lassen. Noch geringer ist die Symmetrie der Tetartoëder. — Nicht alle Holoëder liefern nach jedem Hemiëdriegesetze halb- bezw. viertelflächige Gestalten, und so kommt es denn auch vor, dass bei manchen Krystallen ausgesprochene Theilflächner mit anscheinenden Vollflächnern zu Combinationen vereint auftreten, was in Wirklichkeit nicht möglich ist, da Theilflächner verschiedener Abtheilungen, oder Theilflächner und Vollflächner nicht denselben Symmetriegrad besitzen. Solche anscheinende Vollflächner sind von den wirklichen structurell verschieden und nur bei oberflächlicher Betrachtung mit diesen zu verwechseln; denn sie sind, wenn man so sagen darf, Theilgestalten mit gesetzmässig vollflächiger Ausbildung.

Hemiëder und Tetartoëder kommen nicht in allen Krystallsystemen vor. Das trikline besitzt weder die einen noch die anderen. Im monoklinen sind nur erstere theoretisch möglich (und zwar nur eine Art), jedoch nicht beobachtet. Im rhombischen kennt man von zwei theoretisch möglichen Hemiëdrien nur eine, während eine Tetartoëdrie ausgeschlossen ist. Im tetragonalen System sind alle drei möglichen Arten der Hemiëdrie (zwei geneigtflächige und eine parallelflächige) bekannt, nicht aber die beiden

---

schiedenem Wege dargestellt, zwei verschiedene Habitus annahmen, aber in jeder der Portionen der Habitus auch nach dem Umkrystallisiren unverändert wiederkehrte und sich durchaus persistent zeigte, trotzdem die Umkrystallisationen unter durchaus identischen Bedingungen geschahen und die beiden Producte, bezüglich ihrer geometrischen und physikalischen Constanten sich als durchaus identisch erwiesen. Vergl. die interessante Arbeit des Herrn J. W. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, 9, 267.

möglichen Tetartoëdrien. Das hexagonale System besitzt von den drei möglichen Hemiëdrien, den zwei parallelflächigen und einer geneigtflächigen, nur die zwei ersteren, daneben aber die beiden theoretisch vorausgesehenen Tetartoëdrien. Im regulären System endlich sind sowohl alle drei möglichen Arten der Hemiëdrie (zwei geneigtflächige und eine parallelflächige) als auch die einzig mögliche Tetartoëdrie vertreten.

Dass je zwei entsprechende (correlate) Hemiëder, bezw. je vier solche Tetartoëder sich zu einem Holoëder ergänzen, bedarf keiner Erläuterung. Man bezeichnet die zusammengehörigen Hemiëder entweder als rechte und linke, oder als positive und negative, am besten aber als directe und verwendete (inverse), während bei den Tetartoëdern zweckmässig eine Unterscheidung in directe rechte und linke, bezw. inverse rechte und linke Gestalten (*dr*, *dl*, *ir*, *il*) geschieht. Manche der Theilflächner sind congruent oder tautomorph, d. h. können durch geeignete Drehung zum Zusammenfallen gebracht werden; manchen anderen geht diese Eigenschaft ab. Sie werden als enantiomorphe Gestalten, von den Franzosen als „hemièdres non superposables" bezeichnet und verhalten sich zu einander wie die rechte und die linke Hand, sind zu einander symmetrisch. Unter den hier in Betracht kommenden Viertelflächnern sind diejenigen, welche weder ein Symmetriecentrum noch eine Symmetrieebene besitzen und zu je zwei einem Oktanten (Dodekanten) angehören, enantiomorph, während die sich entsprechenden directen und inversen, d. h. die beiden rechten, bezw. die beiden linken durch Drehung (um 90 bezw. 60^0) zur Deckung gebracht werden können, congruent oder tautomorph sind.

Mit der Hemiëdrie nicht zu verwechseln ist eine Erscheinung, Hemimorphie bezeichnet, welche darin besteht, dass an den beiden Enden einer und derselben Symmetrieaxe eine verschiedene Ausbildung zu Stande kommt. Ein hemimorpher Krystall stellt demnach stets eine Combination von mindestens zwei einfachen, aber einseitig (polar) entwickelten Gestalten dar. Hemimorphe Krystalle kennt man im monoklinen, rhombischen, tetragonalen und hexagonalen System. Nur diejenigen des monoklinen sind entweder rechte oder linke Gestalten und darum nicht congruent.

Neben den einfachen Gestalten, Combinationen, kurz einheitlichen Krystallbildungen, bei denen das Fortwachsen durch Anlagerung der Substanz unter Beibehaltung der Parallelität der Theilchen, also gleicher Orientirung stattfindet (parallele Fortwachsung), kennt man zahlreiche Fälle aus allen Systemen, bei denen zwei Krystalle derselben Substanz in symmetrischer Lage mit einander verwachsen. Es sind dies die sogenannten Zwillinge. Der häufigere Fall ist, dass zwei Krystalle mit einander symmetrisch verwachsen (Juxtapositionszwillinge oder Hemitropien), doch kommen auch Durchwachsungen (Penetrations- oder Durchkreuzungszwillinge) vor. Dass der Symmetriegrad eines solchen Gebildes erhöht wird im Vergleich zu demjenigen des Einzelkrystalles, liegt auf der Hand. Endlich sind Fälle bekannt, bei denen sich eine grösere Zahl von Einzelkrystallen zusammenfügte, wodurch die Symmetrie des Complexes eine noch höhere wird, als die eines einfachen Zwillings. Die Ebene, gegen welche zwei Krystalle symmetrisch verwachsen, heisst Zwillingsebene, die dazu normale Richtung — Zwillingsaxe. — Eine einfache Ueberlegung zeigt, dass eine beim Einzel-

krystall bereits vorhandene Symmetrieebene nicht als Zwillingsebene auftreten kann: es würde unter solchen Umständen nur eine Parallelverwachsung resultiren können. Bei den Zwillingen ergeben sich, wie Herr Tschermak gezeigt hat[1]), folgende Gesetze: die Zwillingsaxe ist entweder senkrecht zu einer möglichen Krystallfläche, oder parallel einer möglichen Kante, oder sie liegt in einer möglichen Fläche, normal zu einer möglichen Kante. Sie lassen sich auch so ausdrücken: die beiden Krystalle liegen symmetrisch zu einer möglichen Krystallfläche, oder zu einer Ebene, die zu einer möglichen Kante senkrecht ist, oder zu einer Fläche, die zu einer möglichen Krystallfläche senkrecht und zu einer möglichen Kante parallel ist. — Man kennt noch sogenannte Ergänzungszwillinge, welche dann entstehen, wenn sich ergänzende Theilgestalten (Hemiëder, Tetartoëder) oder hemimorphe Krystalle mit einander symmetrisch verwachsen. Es ist ferner zu bemerken, dass die Verwachsungen nicht immer mit der Zwillingsebene stattfinden, sondern häufig die Berührungsfläche eine zur Zwillingsebene normale Fläche ist. — Die Hemitropieen sind oft mehrfach wiederholte, indem eine grosse Anzahl von Krystallen (oder Krystalllamellen) abwechselnde Stellungen einnehmen, so dass sämmtliche geraden und sämmtliche ungeraden Theilkrystalle unter sich parallel, zu einander aber symmetrisch liegen. Es sind die sogenannten wiederholten oder polysynthetischen Zwillinge, bei denen die Dimensionen des Einzelkrystalles manchmal bis zur mikroskopischen Grösse und darunter hinabsinken. Die Entzifferung solcher Gebilde gelingt dann nur auf optischem Wege. Bei manchen krystallisirten Körpern treten gleichzeitig mehrere Zwillingsverwachsungen auf, so dass gitterartige Structuren zu Stande kommen. Wenn solche Anordnung mikroskopisch oder gar submikroskopisch wird, so giebt sie in Betreff der Bestimmung des Krystallsystems zu Irrthümern Anlass. So hat es sich auch auf Grund sorgfältiger Untersuchungen gezeigt, dass mancher krystallisirten Substanz in Folge der bei ihr stets auftretenden complicirten Zwillingsbildung ein höherer Grad der Symmetrie zugesprochen wurde, als sie die Theilkrystalle besitzen. Die Zahl dieser von Herrn Tschermak „mimetisch" benannten Substanzen ist im Laufe der Zeit denn auch erheblich gewachsen.

Um die einfachen Krystallgestalten nicht weitläufig mit Worten beschreiben zu brauchen, ist man übereingekommen, sie in bestimmter Weise durch Symbole zu bezeichnen, wobei es zweckmässig ist, dem Axensystem bezw. der Krystallgestalt eine bestimmte Stellung in Bezug auf den Beschauer zu geben. Es ist üblich, eine der Axen von vorn nach hinten, die zweite von rechts nach links, die dritte von oben nach unten zu richten. Bei Systemen mit ungleichwerthigen Axen pflegt man deren Längeneinheiten, unter Beibehaltung der erwähnten Reihenfolge, mit a, b, c zu bezeichnen, $b = 1$ zu setzen und sodann a und c in der Längeneinheit b auszudrücken. Bei Gleichwerthigkeit zweier Axen stellt man den Krystall so, dass sie in der Horizontalebene liegen, und bezeichnet deren Einheiten mit demselben Buchstaben (a), während die der Verticalaxe die Bezeichnung c beibehält. — Sind alle drei Axen gleichwerthig, so wird für sie

[1]) „Zur Theorie der Zwillingskrystalle." Tschermak's Min. u. petrogr. Mitthl. 1880, **2**, 499.

nur ein Buchstabe (a) in Anwendung gebracht. Auch in den beiden letzteren Fällen wird an der Reihenfolge vorn-rechts-oben festgehalten. In dem hexagonalen, auf vier Axen bezogenen System sind die drei in einer (Horizontal-)Ebene gelegenen gleichwerthigen Axen so zu stellen, dass eine derselben von rechts nach links verläuft, dann sind die beiden anderen nach beiden Seiten der von vorn nach hinten gehenden Richtung symmetrisch (unter 30° gegen diese geneigt) gelegen. Die ungleichwerthige Axe erhält naturgemäss eine verticale Stellung. In allen Systemen mit mehreren gleichwerthigen Axen wird die Einheit der ungleichwerthigen Axe (c) in der Einheit der ersteren (a) ausgedrückt.

Da bei Anwendung eines dreizähligen Axensystems der Raum in acht Theile zerfällt und die Ausführung aller zu einer und derselben Gestalt gehöriger Flächen umständlich würde, so ist man übereingekommen, die Gestalten nur nach einer im rechten oberen Oktanten belegenen Fläche zu bezeichnen, bezw. wenn die Flächen gleichzeitig zwei oder vier Oktanten angehören, nach einer solchen, die mit in dem rechten oberen Oktanten liegt. Die nach vorn, rechts und oben gerichteten Axenhälften sind die positiven, die entgegengesetzten die negativen. Beim hexagonalen Axensysteme wird zur Bezeichnung der Gesammtgestalt eine entweder ausschliesslich in dem vorderen oberen Dodekanten gelegene oder mit durch ihn gehende Fläche gewählt. Dabei ist es üblich, die horizontalen Axen in der Reihenfolge: linke vordere — rechte — linke hintere Hälfte, welche um 120° von einander abstehen, als positive, die entgegengesetzten als negative anzusehen. Danach würde jede Fläche (mit Ausnahme derjenigen, welche mit der Ebene der horizontalen Axen zusammenfällt) zwei der horizontalen Axen mit gleichem, die dritte mit entgegengesetztem Vorzeichen schneiden. Geht die zu bezeichnende Gestalt überhaupt nicht durch den bevorzugten Raumtheil, so ist der betreffende Raumtheil, unter Berücksichtigung der Vorzeichen der in Betracht kommenden Axenrichtungen, anzugeben.

Die Symbolisirung der Krystallgestalten ist, wie es sich aus dem Vorstehenden ergiebt, eine äusserst einfache. Entweder werden nach Ch. S. Weiss' Vorgang die Axenschnitte (Parameter) selbst angegeben, z. B. $a:b:c$ (Einheitsfläche), $a:\infty b:{}^1/_2 c$ u. s. w., oder, nach W. H. Miller, die sogenannten Indices, d. h. die Reciproken zu den Coëfficienten der Parameter, oder, was dasselbe ist, die Zahlen, welche das Verhältniss der Parameter der Einheitsfläche zu denen der zu bezeichnenden Gestalt darstellen. Die beiden obigen Beispiele würden danach zu den Ausdrücken $\{111\}$ bezw. $\{102\}$ führen. Schneidet die zu bezeichnende Fläche negative Axenrichtungen, so wird bei Weiss der betreffende Buchstabe mit einem Strich oben rechts, bei Miller die betreffende Zahl mit einem Minus über derselben versehen: z. B. $a:b':\infty c$ bezw. $\{1\bar{1}0\}$. — Während man den Weiss'schen Zeichen zum Theil das System, auf welches sie Bezug haben, ansehen kann, ist dies bei den Miller'schen dreizähligen Symbolen nicht der Fall. — Die Bezeichnung der hemiëdrischen bezw. tetartoëdrischen Gestalten geschieht nach Weiss durch Einklammern des holoëdrischen Symbols und Vorsetzen des Zeichens ${}^1/_2$ bezw. ${}^1/_4$; nach Miller — durch ein vorgesetztes $\varkappa$ für geneigt-(klino-) flächige bezw. π für parallelflächige Hemiëder. Giebt es zweierlei geneigt- bezw. parallelflächige Hemiëdrieen, so erhält die weniger verbreitete den Buchstaben $\varkappa'$ bezw. π'.

Die Tetartoëdrieen werden durch zwei vorgesetzte Buchstaben kenntlich gemacht, je nachdem durch Zusammenwirken welcher Hemiëdrieen entstanden sie sich auffassen lassen, also $\varkappa\pi$ im regulären System und $\pi\pi'$ bezw. $\pi\varkappa$ im hexagonalen.

Ausser den genannten Bezeichnungen giebt es noch zahlreiche andere, ja in früheren Zeiten bediente sich fast jeder Autor einer besonderen. Sie haben aber alle den Nachtheil, dass sie sich für die Rechnung wenig eignen und in solchen Fällen in die Weiss'schen oder Miller'schen Symbole umgewandelt werden müssen. Die Zukunft dürfte daher diesen beiden rationellen Bezeichnungsweisen angehören.

Im Nachstehenden ist die Miller'sche (für das hexagonale System die Bravais'sche) Bezeichnungsweise angewendet worden, jedoch mit einer von Herrn Th. Liebisch (Geometrische Krystallographie, Leipzig 1881) vorgeschlagenen Abänderung bezüglich der Kennzeichnung der Hemiëdrieen. Danach wird einem Hemiëdrie-Symbol derjenige griechische Buchstabe vorgesetzt, welcher dem Anfangsbuchstaben des Namens der betreffenden Hemiëdrieabtheilung entspricht. Diese zweckmässige Aenderung ist auch auf die sphenoïdische Hemiëdrie des tetragonalen Systems und die ebenso benannte des rhombischen ausgedehnt worden, so dass dieselben, statt eines vorgesetzten ϱ, wie es bei Herrn Liebisch geschieht, durch σ kenntlich gemacht sind. Bei Tetartoëdrieen wurden je zwei Buchstaben, dem oben erwähnten Principe gemäss, angewendet. — Die folgenden Tabellen, unter Zugrundelegung des citirten Werkes des Herrn Th. Liebisch zusammengestellt, veranschaulichen die charakteristischen geometrischen Eigenschaften der einzelnen Krystallsysteme, beschränken sich aber ausschliesslich auf die beobachteten Symmetrieabtheilungen derselben, ohne alle theoretisch zulässigen aufzuführen.

Reguläres System.

	1. Holoëdrie	2. Plagiëdrische oder gyroëdrische Hemiëdrie	3. Pentagonale Hemiëdrie	4. Tetraëdrische Hemiëdrie	5. Tetartoëdrie
Symmetriecentrum .	vorhanden	fehlt	vorhanden	fehlt	fehlt
Symmetrieaxen . . .	4 dreizähl. (oktaëdrische)	wie bei 1	wie bei 1, aber einseitig	wie bei 1, aber einseitig und polar	wie bei 1, aber einseitig und polar
	3 vierzähl. (hexaëdrische)	„ „ 1	3 zweizählige	3 zweizähl., einseitig	3 zweizähl., einseitig
	6 zweizähl. (dodekaëdr.)	„ „ 1	fehlen	fehlen	fehlen
Symmetrieebenen . .	3 hexaëdrische	fehlen	wie bei 1	„	„
	6 dodekaëdrische	„	fehlen	wie bei 1	„
Einfache Gestalten .	$\{hkl\}$ Hexakisoktaëder	$\gamma\,\{hkl\}$ Pentagon-Ikositetraëder (enantiom.)	$\pi\,\{hkl\}$ Dyakisdodekaëder	$\tau\,\{hkl\}$ Hexakistetraëder	$\tau\pi\,\{hkl\}$ tetraëdr. Pentagondodekaëder (enantiomorph)
	$\{hk0\}$ Tetrakishexaëder	scheinbar wie bei 1	$\pi\,\{hk0\}$ Pentagondodekaëder	scheinbar wie bei 1	scheinbar wie bei 3
	$\{hhl\}$ Triakisoktaëder [1])	„ „ „ 1	scheinbar wie bei 1	$\tau\,\{hhl\}$ Deltoïddodekaëder [1])	„ „ „ 4
	$\{hkk\}$ Ikositetraëder [2])	„ „ „ 1	„ „ „ 1	$\tau\,\{hkk\}$ Triakistetraëder [2])	„ „ „ 4
	$\{110\}$ Rhombendodekaëd.	„ „ „ 1	„ „ „ 1	scheinbar wie bei 1	„ „ „ 1
	$\{100\}$ Hexaëder	„ „ „ 1	„ „ „ 1	„ „ „ 1	„ „ „ 1
	$\{111\}$ Oktaëder	„ „ „ 1	„ „ „ 1	$\tau\,\{111\}$ Tetraëder	„ „ „ 4
Zwillinge	nach $\{111\}$, $\{hkk\}$, $\{hhl\}$, $\{hk0\}$	unbekannt	nach $\{110\}$	nach $\tau\,\{111\}$, $\{100\}$	unbekannt

1) $h > l$.
2) $h > k$.

Hexagonales System.

	1. Holoëdrie	2. Pyramidale Hemiëdrie	3. Rhomboëdrische Hemiëdrie	4. Trapezoëdrische Tetartoëdrie	5. Rhomboëdrische Tetartoëdrie
Symmetriecentrum .	vorhanden	vorhanden	vorhanden	fehlt	vorhanden
Symmetrieaxen . . .	1 sechszähl. (Hauptaxe)	1 sechszähl., einseitig	1 dreizählige	1 dreizählige	1 dreizähl., einseitig
	3 zweizähl. (erster Art)	fehlen	fehlen	3 zweizählige, einseitig polar.	fehlen
	3 „ (zweiter Art)	„	3 zweizählige	fehlen	„
Symmetrieebenen . .	1 Hauptebene	1 normal zur Symmetrieaxe	fehlt	fehlt	fehlt
	3 erster Art	fehlen	fehlen	fehlen	fehlen
	3 zweiter Art	„	3 zweiter Art	„	„
Einfache Gestalten .	$\{hk\bar{i}l\}$ Dihexag. Pyramiden	$\pi\{hk\bar{i}l\}$ Tritopyramiden	$\varrho\{hk\bar{i}l\}$ Skalenoëder	$\varrho\tau\{hk\bar{i}l\}$ trigonale Trapezoëder (enant.)	$\varrho\pi\{hk\bar{i}l\}$ Tritorhomboëder
	$\{hk\bar{i}0\}$ Dihexag. Prismen	$\pi\{hk\bar{i}0\}$ Tritoprismen	scheinbar wie bei 1	$\varrho\tau\{hk\bar{i}0\}$ Ditrigonale Prismen	scheinbar wie bei 2
	$\{h0\bar{h}l\}$ Protopyramiden	scheinbar wie bei 1	$\varrho\{h0\bar{h}l\}$ Rhomboëd.	scheinbar wie bei 3	„ „ „ 3
	$\{10\bar{1}0\}$ Protoprisma	„ „ „ 1	scheinbar wie bei 1	„ „ „ 1	„ „ „ 1
	$\{11\bar{2}l\}$ Deuteropyramiden	„ „ „ 1	„ „ „ 1	$\varrho\tau\{11\bar{2}l\}$ trigonale Pyramiden	$\varrho\pi\{11\bar{2}l\}$ Deuterorhomboëder
	$\{11\bar{2}0\}$ Deuteroprisma	„ „ „ 1	„ „ „ 1	$\varrho\tau\{11\bar{2}0\}$ trigonales Prisma	scheinbar wie bei 1
	$\{0001\}$ Basis	„ „ „ 1	„ „ „ 1	scheinbar wie bei 1	„ „ „ 1
Hemimorphie . . .	nach der sechszähl. Axe	unbekannt	n. d. dreizähl. Axe	n. d. dreizähl. Axe	unbekannt
Zwillinge	unbekannt	„	nach $\{h0\bar{h}l\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{0001\}$	nach $\{0001\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{11\bar{2}l\}$	„

Anmerkung 1. Bei sämmtlichen Gestalten $h + k = i$.

„ 2. Die theoretisch mögliche trapezoëdrische Hemiëdrie ist hier nicht aufgeführt worden, weil sie mit Sicherheit nicht beobachtet worden ist; sie ist aber bei der Ableitung bezw. Bezeichnung der trapezoëdrisch tetartoëdrischen Gestalten in Anwendung gekommen, wo ihre Betheiligung durch τ gekennzeichnet ist.

Tetragonales System.

	1. Holoëdrie	2. Trapezoëdrische Hemiëdrie	3. Pyramidale Hemiëdrie	4. Sphenoïdische Hemiëdrie
Symmetriecentrum	vorhanden	fehlt	vorhanden	fehlt
Symmetrieaxen	1 vierzählige (Hauptaxe) 2 zweizählige (erster Art) 2 zweizählige (zweit. Art)	1 vierzählige 2 zweizählige 2 zweizählige	1 vierzählige, einseitig fehlen „	1 zweizählige 2 zweizählige fehlen
Symmetrieebenen	1 Hauptebene	fehlt	1 normal zur Symmetrieaxe	fehlt
	2 erster Art 2 zweiter Art	fehlen „	fehlen „	fehlen 2 zweiter Art
Einfache Gestalten	$\{hkl\}$ Ditetragonale Pyramiden	$\tau\{hkl\}$ Trapezoëder (enantiomorph)	$\pi\{hkl\}$ Tritopyramiden	$\sigma\{hkl\}$ Skalenoïde
	$\{hk0\}$ Ditetragonale Prismen	scheinbar wie bei 1	$\pi\{hk0\}$ Tritoprismen	scheinbar wie bei 1
	$\{hhl\}$ Protopyramiden $\{110\}$ Protoprisma $\{h0l\}$ Deuteropyramiden $\{100\}$ Deuteroprisma $\{001\}$ Basis	„ „ „ 1 „ „ „ 1 „ „ „ 1 „ „ „ 1 „ „ „ 1	scheinbar wie bei 1 „ „ „ 1 „ „ „ 1 „ „ „ 1 „ „ „ 1	$\sigma\{hhl\}$ Sphenoïde scheinbar wie bei 1 „ „ „ 1 „ „ „ 1 „ „ „ 1
Hemimorphie	nach der vierzähl. Axe	unbekannt	unbekannt	unbekannt
Zwillinge	nach $\{hhl\}$, $\{h0l\}$ [1])	„	nach $\{110\}$, $\{100\}$	nach $\{hhl\}$, $\{h0l\}$

[1]) Die hemimorphen Krystalle dieser Abtheilung liefern auch Zwillinge nach $\{001\}$.

	Rhombisches System.		Monoklines System.	Triklines System.
	1. Holoëdrie	2. Sphenoïdische Hemiëdrie		
Symmetriecentrum .	vorhanden	fehlt	vorhanden	vorhanden
Symmetrieaxen . . .	1 zweizählige 1 " 1 "	1 zweizählige 1 " 1 "	1 zweizählige	fehlen
Symmetrieebenen . .	1, 1, 1 normal zu den entspr. Axen	fehlt " "	1 normal zur Symm.-Axe	fehlen
Einfache Gestalten[1]) .	$\{hkl\}$ Pyramiden	$\sigma\,\{hkl\}$ Sphenoïde (enantiomorph)	$\{hkl\}$ pos. Hemipyramiden	$\{hkl\}$ rechte pos. Tetartopyramiden $\{h\bar{k}l\}$ linke " "
			$\{\bar{h}kl\}$ neg. "	$\{\bar{h}kl\}$ rechte neg. " $\{\bar{h}\bar{k}l\}$ linke " "
	$\{hk0\}$ vertic. Prismen	scheinbar wie bei 1	$\{hk0\}$ vertic. Prismen	$\{hk0\}$ rechte Hemiprismen $\{h\bar{k}0\}$ linke "
	$\{0kl\}$ Längspr. = Brachyd.	" " " 1	$\{0kl\}$ Klinodomen	$\{0kl\}$ rechte Brachydomen $\{0\bar{k}l\}$ linke "
	$\{h0l\}$ Querpr. = Makrodom.	" " " 1	$\{h0l\}$ pos. Orthodomen $\{\bar{h}0l\}$ neg. "	$\{h0l\}$ pos. Makrodomen $\{\bar{h}0l\}$ neg. "
	$\{100\}$ Makropinakoïd $\{001\}$ basisches Pinakoïd $\{010\}$ Brachypinakoïd	" " " 1 " " " 1 " " " 1	$\{100\}$ Orthopinakoïd $\{001\}$ basisches Pinakoïd $\{010\}$ Klinopinakoïd	$\{100\}$ Makropinakoïd $\{001\}$ basisches Pinakoïd $\{010\}$ Brachypinakoïd
Hemimorphie	nach einer der Axen	unbekannt	n. d. Symm.-Axe (enantiom.)	nicht vorhanden
Zwillinge	$n\{hk0\}, \{0kl\}, \{h0l\}, \{hkl\}$ Die hemim. Krystalle auch n. d. zur Hemimorphieaxe normalen Ebene	"	nach allen Gestalten, mit Ausnahme von $\{010\}$ die hemiomorphen Kryst. auch nach $\{010\}$	nach allen Krystallogr. möglichen Flächen und Kanten und deren Normalen

[1]) Die sieben einfachen Gestalten des rhombischen Systems lassen sich in drei Gruppen eintheilen: 1) Pyramiden, 2) prismatische Gestalten, 3) Flächenpaare (parallel den Symmetrieebenen). Von den monoklinen Gestalten gehören die vier ersten als prismatische Gestalten einer Gruppe an; die darauf folgenden vier, sämmtlich der Symmetrieaxe parallel verlaufend, bilden als Querflächen eine zweite Gruppe, während $\{010\}$ sich in keine der beiden Gruppen einreihen lässt. Die triklinen Gestalten, sämmtlich Paare paralleler Flächen, erhalten verschiedene Bedeutungen nur je nach ihrer Lage zum Axensystem.

In manchen Fällen gestattet eine mangelhafte äussere Ausbildung der Krystalle keine genaue geometrische Untersuchung und man ist daher auf die ausgesprochensten physikalischen Eigenschaften derselben angewiesen, um wenigstens dasjenige System festzustellen, welchem der fragliche Körper zugerechnet werden muss. Von den physikalischen Eigenschaften stehen, was Durcharbeitung und bequeme Handhabung der bezüglichen Methoden betrifft, die optischen obenan. Eingehendes über die Erscheinungen und auf denselben beruhenden Methoden möge in den Lehrbüchern[1]) nachgesehen werden. Hier sei nur erwähnt, dass die Erforschung sämmtlicher physikalischer Eigenschaften der Krystalle zu jenem allgemeinen Ergebniss geführt hat, welches Herr Groth[2]) in dem Satze:

> „Jede geometrische Symmetrieebene eines Krystalles ist zugleich eine physikalische; krystallographisch gleichwerthige Richtungen desselben sind es auch in physikalischer Beziehung"

zusammenfasste. Zu betonen ist dabei, dass dieser Satz sich nicht umkehren lässt, da es physikalische Eigenschaften giebt, welche die gleichen sind in geometrisch abweichenden Richtungen, oder nach Herrn Liebisch's Ausdruck[3]):

> „da die Symmetrieverhältnisse der geometrischen und der verschiedenen physikalischen Eigenschaften nicht von demselben Grade sind".

Von den physikalischen Eigenschaften, welche demselben Grade angehören, wie die geometrischen, sind zu nennen: die Elasticität, die Härte, die Cohäsion und die Polarelektricität. Dagegen weisen die optischen, thermischen, magnetischen und einige elektrische Eigenschaften einen höheren Grad von Symmetrie, als die geometrischen auf.

Zur Charakteristik der Krystallsysteme nach ihren physikalischen Eigenschaften möge die nachstehende kurze Zusammenstellung dienen.

---

[1]) Groth, Physikalische Krystallographie, 1. Aufl., Leipzig 1876; 2. Aufl., 1885. Tschermak, Lehrb. d. Mineralogie, 1. Aufl., Wien 1883; 2. Aufl., 1885, 3. Aufl., 1888. Liebisch, Physikalische Krystallographie. Leipzig 1891.

[2]) Physikal. Krystallographie, 1. Aufl., 1876, 177.

[3]) Fehling's Handw. d. Chem. 3, 1177.

Reguläres System.

Elasticität, Cohäsion etc.	Optische Eigenschaften	Thermische Eigenschaften	Elektrische Eigenschaften	Magnetische Eigenschaften
Nach geometrisch verschiedenen Richtungen verschieden, nach gleichwerthigen gleich. Die Maxima und Minima der Elasticität und Cohäsion fallen mit geometrischen Symmetrieaxen zusammen, sind aber nicht an dieselbe Art dieser letzteren in allen Fällen gebunden, daher nicht immer gleich an Zahl, auch nicht bei einem und demselben Körper für beide Erscheinungen. Spaltungsflächen (d. h. Ebenen normal zum Minimum der Cohäsion) nach {100}, {110} oder {111}. — Die Minima und Maxima der Härte fallen mit Symmetrieaxen oder Ebenen oder deren Spuren zusammen.	Nach allen Richtungen gleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes: die optische Wellenfläche ist eine Kugel. Isotrope Krystalle. Circularpolarisation gebunden an die Enantiomorphie (Tetartoëdrie) der Krystalle. Gleiche Absorption nach allen Richtungen: gleiche Körperfarbe, gleiche Oberflächenfarbe.	Gleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärme nach allen Richtungen: die isothermische Fläche ist eine Kugel. — Gleiche Wärmeleitung; gleiche Ausdehnung durch die Wärme — die Krystallwinkel bleiben bei allen Temperaturen unverändert. Gleiche Absorption der Wärmestrahlen. Gleiche Aenderung der Brechbarkeit und Dispersion der Lichtstrahlen bei Aenderung der Temperatur.	Gleiche Leitung der Elektricität nach allen Richtungen. Polarelektricität durch Wärme (oder Druck) an den ungleichwerthigen Enden der Oktaëdernormalen bei geneigtflächigen Hemiëdern.	Nach allen Richtungen gleicher Para- bezw. Diamagnetismus.

Hexagonales und tetragonales System.

Elasticität, Cohäsion etc.	Optische Eigenschaften	Thermische Eigenschaften	Elektrische Eigenschaften	Magnetische Eigenschaften
Nach geometrisch verschiedenen Richtungen verschieden, nach gleichwerthigen gleich. Die Maxima und Minima fallen mit den Symmetrieaxen zusammen oder sind gegen dieselben symmetrisch geneigt.	Jeder Strahl zerfällt in zwei senkrecht auf einander schwingende von verschiedener Fortpflanzungsgeschwindigkeit (Doppelbrechung). Nur die in der Hauptaxe sich fortpflanzenden besitzen gleiche Geschwindigkeit — daher einfache Brechbarkeit in dieser Richtung (optische Axe). Von den Strahlen in anderen Richtungen schwingt[1]) der eine (ordentliche) stets senkrecht zur optischen Axe und hat constante Geschwindigkeit: seine Wellenfläche — eine Kugel. Der andere (ausserordentliche) schwingt in der durch die optische Axe und die Richtung des Strahles bestimmten Ebene; seine Geschwindigkeit wechselt mit der Richtung: seine Wellenfläche — ein Rotationsellipsoïd, dessen Rotationsaxe die Hauptaxe. Ist letztere die Richtung der grössten Geschwindigkeit, so ist der Körper optisch negativ, im umgekehrten Falle positiv. Circularpolarisation an die Enantiomorphie (trapezoëdr. Tetartoëdrie im hexagonalen, bezw. trapezoëdr. Hemiëdrie im tetragonalen System) gebunden. Zwei Hauptfarben (Axenfarben): parallel und senkrecht zur optischen Axe, d. h. verschiedene Absorption für verschiedene Farben — Dichroismus. Optisch einaxige Krystalle.	Maximum bezw. Minimum der Wärmeleitung, der Ausdehnung durch die Wärme nach der Hauptaxe oder senkrecht zu derselben. Die Fläche der Wärmeleitung — Rotationsellipsoïd, mit der Hauptaxe als Rotationsaxe. Doppelbrechung der Wärmestrahlen wie der Lichtstrahlen. Durch Temperaturänderung verschiedene Aenderung der Lichtgeschwindigkeit des ordentlichen u. ausserordentlichen Strahles. Verschiedene Aenderung der Dispersion. Das Leitungs- und Ausdehnungsmaximum etc. braucht mit dem Maximum etc. der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes nicht zusammenzufallen.	Maximum und Minimum der Leitung nach der Hauptaxe oder senkrecht zu ihr. Diëlektrische Axen fallen mit den optischen Elasticitätsaxen zusammen und sollen auch dieselbe relative Grösse einhalten. Polarelektrische Erscheinungen gebunden an Ungleichwerthigkeit der beiden Enden einer Symmetrieaxe — bei enantiomorphen u. hemimorphen Krystallen — hervorgerufen durch Temperaturänderungen oder durch Druck.	Maximum bezw. Minimum des Para- oder Diamagnetismus fallen mit der Hauptaxe einerseits und den zu ihr senkrechten, unter sich gleichwerthigen Richtungen andererseits zusammen.

[1]) Schwingungsrichtung senkrecht zur Polarisationsebene.

Rhombisches System.

Elasticität, Cohäsion	Optische Eigenschaften	Thermische Eigenschaften	Elektrische Eigenschaften	Magnetische Eigenschaften
Wie im hexagonalen und tetragonalen System.	Jeder Strahl zerfällt in zwei von ungleicher Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Nur in einer der drei Symmetrieebenen giebt es zwei gegen die beiden Symmetrieaxen derselben Ebene symmetrisch verlaufende Richtungen einfacher Brechbarkeit — optische Axen. Die optische Wellenfläche ist eine Fläche vierter Ordnung, symmetrisch nach den drei geometrischen Symmetrieebenen. Letztere schneiden sie in je einem Kreise und einer Ellipse. Die geometrischen Symmetrieaxen sind Richtungen des Maximums, Minimums und der mittleren Lichtgeschwindigkeit (optische Elasticitätsaxen). Die beiden ersten bestimmen die Ebene der optischen Axen und halbiren den spitzen bezw. stumpfen Winkel der letzteren (erste bezw. zweite Mittellinie oder Bisectrix). Die dritte ist die sogenannte optische Normale. Der Winkel der optischen Axen ist für verschiedene Farben verschieden gross (Dispersion der Axen). Die Krystalle sind optisch positiv bezw. negativ, je nachdem die in der Richtung der ersten Mittellinie schwingenden Strahlen die kleinste oder grösste Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitzen. — In den Richtungen der drei Symmetrieaxen — Hauptfarben (Axenfarben) durch ungleiche Absorption: Trichroïsmus. Lösungen mancher enantiomorpher (sphenoïdischer) Krystalle circularpolarisirend. Doppelbrechende, optisch zweiaxige Krystalle.	Fortpflanzung, Leitung der Wärme und Ausdehnung durch dieselbe erreichen ihr Maximum, Minimum und einen mittleren Werth in den drei Symmetrieaxen. Ihrer Grösse nach entsprechen sie nicht d. Maximum u. s. w. der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes. Thermisch doppelbrechende zweiaxige Krystalle. Veränderung der optischen Constanten durch die Temperatur in ungleichem Maasse. Die optischen Elasticitätsaxen behalten unverändert ihre Lage bei allen Temperaturen.	Die grösste, kleinste und mittlere Leitungsfähigkeit fallen mit den Symmetrieaxen zusammen. Ebenso die diëlektrischen Axen. Polarelektricität durch Temperaturänderung oder Druck bei einseitig ausgebildeten (hemimorphen) Krystallen.	Die para- bezw. diamagnetischen Axen fallen mit den Symmetrieaxen zusammen.

Monoklines System.

Elasticität, Cohäsion	Optische Eigenschaften	Thermische Eigenschaften	Elektrische Eigenschaften	Magnetische Eigenschaften
Wie im rhombischen System.	Doppelbrechung, ungleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit nach ungleichwerthigen Richtungen u. s. w., wie bei rhombischen Krystallen. Von den drei senkrecht auf einander stehenden optischen Elasticitätsaxen fällt eine mit der Symmetrieaxe zusammen; die beiden anderen liegen in der Symmetrieebene, verändern in derselben für verschiedene Farben ihre Lage, aber nicht ihre Neigung zu einander (Dispersion der Mittellinien bezw. der optischen Normale). Wellenfläche in der Gestalt wie die der rhombischen Krystalle; sie ist symmetrisch zu den Verbindungsebenen der drei Hauptelasticitätsaxen. Dispersion der Axen in der Symmetrieebene, wenn sie durch eine Querfläche austreten (horizontale bezw. geneigte Dispersion). Durch die Symmetrieebene austretend, zeigen die Axen gekreuzte Dispersion (als Gegenstück zur horizontalen, bei einer Lage der Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene). Von den Absorptionsaxen fällt eine mit der Symmetrieaxe zusammen. Die beiden anderen in der Symmetrieebene liegenden sind von der Lage der in derselben Ebene befindlichen Hauptelasticitätsaxen unabhängig und brauchen (für eine und dieselbe Farbe) nicht senkrecht zu einander zu sein. Circularpolarisation der Lösungen hemimorpher Krystalle. In optischer Beziehung also sind die monoklinen Krystalle, wie die rhombischen, doppelbrechend und zweiaxig.	Fortpflanzung, Leitung der Wärme und Ausdehnung durch dieselbe in drei auf einander senkrechten Richtungen — Maximum, Minimum und mittlerer Werth. Eine dieser Richtungen fällt mit der geometrischen Symmetrieaxe zusammen; die beiden anderen in der Symmetrieebene gelegenen verändern ihre Lage in dieser Ebene, aber nicht zu einander. Sie fallen mit den optischen Hauptelasticitätsrichtungen nicht zusammen.	Wie im rhombischen System, mit den sich aus der geringeren Symmetrie ergebenden Unterschieden. Eine der Axen ist die Symmetrieaxe, die beiden anderen in der Symmetrieebene liegenden und mit einander einen Winkel von 90^0 einschliessenden brauchen mit irgend welchen anderen physikalischen Hauptrichtungen nicht zusammenzufallen. Polarelektricität bei hemimorphen Krystallen durch Temperatur oder Druck.	Die para- bezw. diamagnetischen Axen senkrecht auf einander; eine derselben fällt mit der geometrischen Symmetrieaxe zusammen, die anderen in der Symmetrieebene gelegen.

Triklines System.

Elasticität, Cohäsion	Optische Eigenschaften	Thermische Eigenschaften	Elektrische Eigenschaften	Magnetische Eigenschaften
In Folge der Abwesenheit gleichwerthiger Richtungen gänzlich asymmetrisch, bis auf die sich aus dem Centrum der Symmetrie ergebenden Gleichheit der beiden Aeste jeder durch dasselbe gehenden Geraden.	Doppelbrechung, ungleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit nach verschiedenen Richtungen, Gestalt der Wellenfläche, also auch Zweiaxigkeit u. s. w., wie bei rhombischen und monoklinen Krystallen. Nirgends gleichwerthige Richtungen. Die drei auf einander senkrecht stehenden Elasticitätsaxen sind an keine geometrische Richtungen gebunden. Dispersion der Mittellinien und Axen für verschiedene Farben in verschiedenen Ebenen und von Fall zu Fall anders. Absorptionsaxen fallen mit den Elasticitätsaxen für Strahlen derselben Wellenlänge nicht zusammen. Maximum und Minimum der Absorption für dieselbe Lichtart brauchen nicht senkrecht auf einander zu stehen. Drei Haupt- oder Axenfarben — Trichroïsmus. Doppelbrechende zweiaxige Krystalle.	Drei thermische Hauptrichtungen, senkrecht auf einander gerichtet, stehen in keiner Beziehung zu anderen physikalischen Hauptrichtungen und ändern ihre Lage im Raume.	Axen wie im rhombischen und monoklinen Systeme senkrecht zu einander, jedoch an keine andere physikalische oder an eine geometrische Richtung gebunden.	Wie im rhombischen und monoklinen System, jedoch unabhängig von jeglicher geometrischer und physikalischer Richtung.

Die Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung

lassen sich wesentlich auf drei Gruppen von Erscheinungen zurückführen:

I. Verschiedenheit der Gestalt bei gleicher Zusammensetzung — Polymorphismus.

II. Aehnlichkeit der Gestalten analog zusammengesetzter Körper — Isomorphismus.

III. Gesetzmässige Aenderung der Gestalt mit der partiellen Aenderung der Zusammensetzung — Morphotropie.

I. Polymorphismus.

Die Chemie kennt eine grosse Anzahl Körper, die bei gleicher procentischer Zusammensetzung sich in allen ihren Eigenschaften von einander abweichend verhalten. Sie werden als chemisch-isomer bezeichnet und ihr nicht übereinstimmendes Verhalten wird entweder auf verschiedene gegenseitige Lagen der Atome in der Molekel (Metamerie), oder auf eine zwar relativ gleiche, absolut jedoch verschiedene Anzahl der Atome in der Molekel (Polymerie) zurückgeführt.

Nun giebt es aber Körper, die, bei gleicher procentischer Zusammensetzung, sich in chemischer Hinsicht gleich erweisen, dagegen physikalisch verschieden verhalten. Sie unterscheiden sich in ihrem specifischen Gewicht, ihrer Löslichkeit, ihrem Schmelz- bezw. Siedepunkt, ihrem specifischen Volumen, durch die Art ihrer Aggregation in festem Zustande, vor allen Dingen aber durch ihre Krystallform und alle mit dieser in Verbindung stehenden physikalischen Eigenschaften. Zum Unterschiede von chemisch-isomeren sind diese Körper physikalisch-isomer benannt worden [1]). Man denkt sich, nach Herrn O. Lehmann's Vorgang,

[1]) Frankenheim, J. f. pr. Chem. 1839, **16**, 1. „Isomer vom physkalischen Standpunkte aus." Carius, Ann. Chem. Pharm. 1863, **126**, 214; 1864, **130**, 237. Die in der ersten dieser Abhandlungen angeführten Beispiele sind nicht mehr zutreffend, da sie inzwischen durch chemische Isomerie eine Erklärung gefunden haben. Die Priorität, den Begriff der physikalischen Isomerie eingeführt zu haben, gebührt indessen doch Carius. Vergl. auch Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 1873, **167**, 344; Erlenmeyer, Zeitschr. f. Chem. 1861, 468; Ann. Chem. Pharm. 1867, Suppl. **5**, 339; 1871, **160**, 302; Ber. chem. Gesellsch. 1870, **3**, 899. Th. Zincke, Ann. Chem. Pharm. 1876, **182**, 244; 1879, **198**, 191.

das verschiedene Verhalten derselben entweder auf einer abweichenden Anordnung oder auf einer verschiedenen Anzahl der chemischen (Theil-) Molekeln in der grösseren, physikalischen Molekel beruhend und unterscheidet dem entsprechend physikalisch metamere und physikalisch polymere Körper oder Modificationen einer in chemischer Beziehung sich gleich bleibenden Substanz [1]). Von den polymeren Modificationen ist je eine für eine bestimmte Temperatur oder ein bestimmtes Temperaturintervall die beständigste; von den metameren eine die stabilste überhaupt. Es bleibt somit der Satz Haüy's, dass jedem Körper von bestimmter chemischer Beschaffenheit eine ihm eigene Form zukomme, im Principe bestehen, sobald wir ihm folgende veränderte Fassung geben: Jedem Körper bestimmter chemischer Beschaffenheit kommt innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles nur eine einzige stabile Form zu. Darin äussert sich unzweifelhaft die enge Beziehung zwischen Form und Zusammensetzung, wenn auch unsere Erkenntniss noch nicht soweit gediehen ist, um eine Eigenschaft aus der anderen abzuleiten. Das den meisten Körpern zukommende Auftreten in den drei Aggregatzuständen berechtigt auch diese als physikalisch-isomere (und zwar polymere) Modificationen aufzufassen [2]). Bei den Betrachtungen, auf die es hier ankommt, sind indessen die verschiedenen Aggregatzustände ausser Acht zu lassen. Nur um die Verschiedenheiten im festen Zustande kann es sich hier handeln, in welchem die auffallendsten Unterschiede sich beim Vergleich der, sowohl bei einfachen Stoffen, als auch bei zusammengesetzten Verbindungen vorkommenden, amorphen und krystallisirten Abänderungen kund geben. Aber auch die amorphen Substanzen gehören in den Rahmen unserer Betrachtungen nicht hinein. Lediglich auf die krystallisirten, d. h. regelmässigen inneren Bau besitzenden Modificationen eines und desselben chemischen Individuums sollen sie sich beschränken.

Für die hier zu behandelnde Erscheinung des Auftretens eines und desselben Körpers im chemischen Sinne, in verschiedenen Gestalten ist eine mannigfaltige Terminologie in Anwendung gekommen. Ausser den Bezeichnungen Polymorphismus [3]) und physikalische Isomerie begegnet man den Ausdrücken: Dimorphie [4]), Hetero-

---

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 97. — [2]) O. Lehmann, l. c. — [3]) Dumas. Leçons sur la philosophie chimique, professées au Collège de France en 1836, 2de édit. Paris 1878, p. 329 „Polymorphisme". — [4]) Dieser Ausdruck wird, eigenthümlicher Weise, von allen Seiten (vergl. z. B. G. Rose, Zeitschr. geol. Ges. 1864, **16**, 38) Mitscherlich zugeschrieben, während dieser in seinen bekannten Arbeiten über die Phosphate und Arseniate (Ann. chim. phys. 1821, **19**, 350 ff.) einerseits und über den Schwefel andererseits (Abh. Akad. Berlin 1822 bis 1823, 43 ff. und Ann. chim. phys. 1823, **24**, 264 ff.) nur von „Körpern, welche in zwei verschiedenen Formen krystallisiren können" spricht. Trotzdem ich bereits früher (Fehling's Handwörterbuch **3**, 837, Anmerk. 4) auf diesen Umstand hingewiesen hatte, ist neuerdings von Herrn A. Fock (Einleitung in die chem. Krystallographie, Leipzig 1888, 90) die alte Behauptung wiederholt worden. Der Ausdruck „Dimorphismus" taucht plötzlich auf in einer Abhandlung Haidinger's im Jahre 1826 (Pogg. Ann. **6**, 191). Von einer ausdrücklichen Einführung dieses Wortes in die Litteratur ist nirgends die Rede. Es ist anzunehmen, dass es im persönlichen Verkehr der Gelehrten jener Zeit entstanden ist, ohne dass man nachher, beim ersten Gebrauch im Druck, daran gedacht hätte, diese neue Bezeichnungsweise für eine fünf Jahre lang bekannt

morphie[1]), Polysymmetrie[2]), während für dieselbe Erscheinung speciell bei einfachen Stoffen, nach dem Vorschlage von Berzelius, der Ausdruck Allotropie[3]) Eingang gefunden hat und auch gegenwärtig, namentlich bei den Chemikern, im Gebrauche steht. Unter den allotropen Modificationen der Elemente führt man übrigens auch die amorphen auf. Bezüglich der „verschiedenen Gestalten", in welchen die polymorphen Substanzen auftreten, möge schon hier bemerkt werden, dass sie mindestens verschiedenen Krystallreihen angehören, sich also von geometrischen Constanten ableiten lassen, welche auf einander nicht zurückführbar sind; viel häufiger aber einen verschiedenen Grad der Symmetrie aufweisen, d. h. verschiedenen Krystallsystemen oder verschiedenen Abtheilungen desselben Krystallsystems zuzurechnen sind.

Entdeckung des Polymorphismus und Geschichte der Entwickelung der Ansichten und Theorien.

R. J. Haüy beherrschte gegen Ende des vorigen Jahrhunderts und im Anfang des gegenwärtigen zu sehr die Anschauungen in der Mineralogie und den verwandten Wissenschaften, als dass es zunächst Jemand wagte, seinen Ansichten zu widersprechen. Seine an sich vorzügliche Definition der „Mineralspecies": „une collection de corps dont les molécules intégrantes sont semblables, et composées des mêmes éléments unis en même proportion" (Traité de minér. 1801, **1**, 162) und die noch durchaus gültige Ansicht: „chacune des espèces est distinguée de toutes les autres par une forme de molécule intégrante qui lui appartient exclusivement"[4]) führten ihn indessen zur Behauptung, es sei durchaus aus-

---

gewesene Erscheinung besonders hervorzuheben. Bei Berzelius findet sich der Ausdruck zum ersten Male im Jahresb. 1828, **7**, 165, bezogen auf das Ammonium-Mellat. — [1]) Berzelius in seinem Jahresb. 1832, **11**, 46: „Körper, welche aus einer gleichen Atomzahl derselben Elemente zusammengesetzt sind, diese aber auf ungleiche Weise zusammengelegt enthalten und dadurch ungleiche chemische Eigenschaften und ungleiche Krystallformen haben, was man so bezeichnen könnte, dass sie unter einander heteromorph seien." Es sind also Körper, die wir jetzt als isomer im chemischen Sinne betrachten würden. Dass die Begriffe Heteromorphie und Polymorphie sich nicht decken, hebt ganz richtig Herr G. Tschermak hervor: „Während man die Ausdrücke dimorph, polymorph in Bezug auf die Substanz anwendet, kann man das Verhältniss der Minerale, welche dieselbe Substanz in verschiedenen Formen darstellen, als Heteromorphie bezeichnen, und demnach sagen: Die Substanz kohlensaurer Kalk ist dimorph, die Minerale Kalkspath und Aragonit sind heteromorph." Lehrb. d. Mineralogie, Wien 1884, 244. — [2]) Scacchi, Memor. Accad. Torino 1862, **21**, 60 des Sonderabdruckes; Accad. Napoli, maggio 1862; ibid. maggio 1863 (Sonderabdruck p. 1 bis 120). — [3]) Jahresb. 1841 **20**, [2], 12. Anders fasst Herr A. Naquet den Begriff Allotropie auf. Er meint, die allotropen Modificationen seien chemischer Art und zeichnen sich durch den leichten Uebergang in einander aus, während isomere Körper in einander nicht übergehen (vergl. A. Naquet, de l'allotropie et de l'isomérie, Paris 1860, 98 Seiten in 8°). Diese Ansichten sind gegenwärtig nicht mehr haltbar. — [4]) Reflexions sur le Mémoire de Mr. Mitscherlich concernant l'identité de la forme cristalline dans plusieurs substances différentes (Ces refl. ont été recueillies dans une conversation avec M. Haüy, par un de ses élèves). Ann. chim. phys. 1820, **14**, 305.

geschlossen, dass einer und derselben Substanz im chemischen Sinne mehr als eine Grundgestalt (welche sich von der Form der „molécules intégrantes“ ableitet) zukommen könne.

Trotz aller Bemühungen an diesem Princip festzuhalten, stiess man auf Schwierigkeiten beim Bestreben, einige nicht wegzuleugnende Thatsachen zu erklären. Zwei Substanzen — der Aragonit und der Anatas — lieferten den Anlass zu den ersten Widersprüchen gegen das einheitliche System von Haüy. Namentlich tritt die Frage von der Zusammensetzung des Aragonits und von der Beziehung der letzteren zu derjenigen des Kalkspaths in den Vordergrund und giebt Veranlassung zu einem viele Jahre hindurch andauernden wissenschaftlichen Streit, an dem sich die namhaftesten Männer jener Zeit betheiligten und der von grosser Bedeutung für die Klärung der Ansichten wurde.

Der Aragonit war schon Romé de l'Isle[1]) aus Spanien bekannt, wurde von Werner zunächst für Apatit gehalten[2]), bald darauf aber, auf Grund einer Analyse von Klaproth[3]), von ihm getrennt und mit dem noch gegenwärtig üblichen Namen belegt[4]). Klaproth war der erste, der den Aragonit analysirte und darin „Luftsäure“ erkannte. Er äusserte in Folge dessen, die sechsseitigen von Werner beschriebenen Krystalle „können also nur als Abänderung des gewöhnlichen Kalkspaths angesehen werden, welche Abänderung nicht in einer Verschiedenheit der Bestandtheile, sondern bloss in einer abweichenden Zusammenfügung der gleichartigen Theile ihren Grund hat“. Hierdurch war der erste Schritt zur Kenntniss polymorpher Körper gethan. Die Nichtübereinstimmung dieses analytischen Ergebnisses mit den Anschauungen Haüy's veranlasst nun eine Reihe neuer Analysen von Seiten vieler französischen und deutschen Chemiker. De Fourcroy und Vauquelin[5]), Thenard und Biot[6]), Proust[7]), Bucholz[8]), Trommsdorff[9]) unterziehen sich dieser Aufgabe, erzielen aber dieselben Resultate wie Klaproth, ja schliessen sich ihm hinsichtlich der theoretischen Auffassung der gewonnenen Thatsache an. So äussern sich de Fourcroy und Vauquelin

---

[1]) Cristallographie, 2de édit. 1783, **1**, 517. — [2]) Bergmänn. Journ. 1788, **1**, 76. „Arragonischer Apatit“, „eine Art Zwillingskrystalle“; ibid. 1790, **2**, 74. „Arragonischer Kalkspath“. — [3]) Bergm. Journ. 1788, **1**, 299. — [4]) Estner's Min. 1796, **2**, 1039: Aragonit, Werner, (war mir nicht zugänglich; citirt nach J. D. Dana, Syst. of. Min. 1869, 694). — [5]) Ann. du Mus. d'Hist. Nat. 1804, **4**, 405. — [6]) Nouv. Bull. des sciences de la soc. philom. 1807, **1**, 32 (war mir nicht zugänglich). Auch in Gilbert's Ann. 1809, **31** (= N. F. **1**), 297 und auszugsweise in Gehlen's Journ. f. Chem., Phys. u. Min. 1807, **5**, 237. Haüy erwähnt bereits 1801 in seinem Traité **4**, 347 die Resultate der Analysen von Vauquelin und von Thenard, obwohl dieselben erst mehrere Jahre später veröffentlicht wurden. Wie Haüy, vereinigt auch Lucas, Journ. des mines 1806, **19**, 23 den Aragonit mit dem Calcit, wegen abweichender Grundform, Spaltbarkeit, Härte und abweichendem spec. Gewicht, nicht. Vergl. auch de Bournon, Journ. des mines 1805, **18**, 59. Analysen von Chenevix ergaben reines Calciumcarbonat. Den Grund des Unterschiedes im spec. Gewicht vermuthet Verf. darin, „que les parties constituantes sont plus intimément liées et rapprochées“. — [7]) Journ. de phys. 1806, **62**, 226 (im Original mir nicht zugänglich, nach Citaten bei Stromeyer, Ann. chim. 1814, **92**, 255 und bei M.*** Ann. chim. 1806, **58**, 205). — [8]) Neues allg. Journ. f. Chem. 1804, **3**, 72 (mir nicht zugänglich, nach einem Citat bei Stromeyer, Ann. chim. 1814, **92**, 255). — [9]) Im Aufsatz von Bernhardi, Gehlen's Journ. 1809, **8**, 152 bis 162.

(l. c. 406) wie folgt: „Peut-être aussi donneront-ils (d. h. les résultats de nos expériences) à la minéralogie l'occasion de rechercher s'il ne seroit pas possible que la même substance composée pût prendre des formes primitives différentes, suivant des circonstances qui, pour nous être encore cachées, se montreront tôt ou tard aux observateurs." In ähnlicher Weise ziehen Thenard und Biot folgende Schlüsse: „1. Que l'arragonite et le spath calcaire rhomboïdal sont composés identiquement des mêmes principes chimiques, unis dans les mêmes proportions. 2. Que les mêmes principes chimiques peuvent, en s'unissant dans les mêmes proportions, former des composés différents dans leurs propriétés physiques, soit que les molécules de ces principes, aient, par elles-mêmes, la faculté de se combiner ensemble de plusieurs manières, soit qu'elles acquièrent cette faculté, par l'influence passagère d'un agent étranger, qui disparoit ensuite sans que la combinaison se détruise . . ." (Mém. Soc. d'Arcueil 1809, **2**, 206; auch citirt in der französischen Uebersetzung der ursprünglich lateinisch erschienenen Arbeit von Stromeyer, in Ann. chim. 1814, **92**, 254 bis 299, speciell p. 257.) In entschiedensten Widerspruch zu den Ansichten Haüy's stellt sich aber Berthollet, der bekanntlich sogar das Princip der constanten Proportionen bei chemischen Verbindungen leugnet [1]) und sich auf die Seite derjenigen stellt, welche die Krystallform als etwas Zufälliges ansehen. Haüy, der die Analysen der von ihm selbst für vorzüglich anerkannten Chemiker nicht anzuzweifeln im Stande ist, hebt dennoch hervor, dass, wenn die Identität beider Körper das letzte Wort der Chemie sei, die Verschiedenheit ihrer Gestalten sein würde „un effet sans cause, ce que la saine raison désavoue", und erinnert daran, dass Kirwan in dem Aragonit die Gegenwart von Strontianerde vermuthete [2]). Im Gegensatz dazu gelingt es mehreren Chemikern, wie Berthier [3]), Proust [4]), nachzuweisen, dass Kalkspathe neben Kalk noch Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul enthalten, woraus Proust schliesst, dass gerade der Aragonit und nicht der Calcit reines Calciumcarbonat sei. — Haüy ist bemüht, zu beweisen, dass eine Identität zwischen Aragonit und Calcit nicht besteht und führt in einem äusserst scharfsinnigen Aufsatz alle Unterschiede beider Körper auf: spec. Gewicht, Härte, auf einander nicht zurückführbare Krystallform, Verhalten beim Erwärmen. Selbst die Zwillingsbildungen des Aragonits werden berücksichtigt und

---

[1]) Essai de statique chimique, Paris 1803, **1**, 438 ff. Berthollet führt zum Beweis seiner Ansicht solche Thatsachen an, deren richtige Erklärung erst späteren Zeiten vorbehalten war, indem er unter Anderem auch isomorphe Mischungen anführt, um zu zeigen, dass eine Constanz der Proportionen nicht besteht. Im Streit zwischen ihm und Haüy lässt sich dem Letzteren die schärfere und logischere Denkweise nicht abstreiten. — [2]) Traité, 1801, **4**, 347. — [3]) Ann. chim. 1806, **58**, 87. „Les carbonates de chaux, de magnésie, de fer et de manganèse peuvent se trouver en proportions variées dans la nature." Collet-Descostils (Ann. chim. 1806, **58**, 149) und J. J. Drappier (Ann. chim. 1805. **56**, 300) analysiren Spatheisensteine, welche ausser Eisen auch dieselben Metalle ergeben, was Letzteren zur Behauptung veranlasst, dass „les caractères minéralogiques, tirés de la forme, ne sauraient suffire pour la détermination des espèces". — [4]) Siehe Anm. 7 a. v. S. M*** (l. c.) wirft Proust vor, mit unreinem Material gearbeitet zu haben und behauptet, dass Aragonit wie Calcit reines $CaCO_3$ seien, also an den Resultaten Klaproth's, Vauquelin's und Thenard's nichts zu ändern ist.

richtig gedeutet[1]). Die Versuche Bernhardi's[2]), durch gekünstelte Deutungen beide Minerale auf eine und dieselbe Grundform zurückzuführen, widerlegt er mit Geschick, in welchem man den unübertroffenen Meister erkennt[3]). Indessen beginnen die dem Aragonit analogen Fälle sich zu mehren. Die in Vergessenheit gerathene, von Vauquelin bereits 1801[4]) festgestellte Thatsache, dass Anatas, wie der schon früher (1795) von Klaproth[5]) analysirte Rutil, aus Titandioxyd bestehe, wird in Erinnerung gebracht. Vauquelin findet zwar geringe Mengen Eisen und Mangan im Rutil, doch bezweifelt er, dass so geringe Beimischungen die Ursache der abweichenden Form im Vergleich mit derjenigen des Anatas bilden[6]). Fast erscheint es, als ob Haüy nachgiebig werden wollte, denn Laurent-Pierre Dejussieu, welcher dessen Beobachtungen über die beiden Modificationen des Eisenbisulfids, den Pyrit und den Markasit wiedergiebt[7]), fasst seine (und wohl auch Haüy's) Ansicht in folgenden Worten zusammen: „Tout ce que nous croyons pouvoir avancer, c'est que dans le cas même où l'analyse ne donnerait aucune différence sensible entre les deux substances (le fer sulfuré ordinaire et le fer sulfuré blanc) il faudrait dire qu'elles diffèrent entre elles, sinon par les qualités et les rapports des principes, du moins par les fonctions relatives de ces mêmes principes; et alors le fer sulfuré blanc pourrait être regardé, parmi les substances métalliques, comme l'analogue de l'arragonite."

Da trat aber die Aragonitfrage im Jahre 1813 in ein neues Stadium und der Streit entbrannte von Neuem, um wieder mehrere Jahre lang Chemiker wie Mineralogen zu beschäftigen. In der Person Stromeyer's erstand Haüy ein willkommener und gewichtiger Bundesgenosse. In einer in lateinischer Sprache geschriebenen Abhandlung[8]) über den Aragonit

---

[1]) Journ. des mines 1808, **23**, 241 bis 270. Sur l'arragonite. — [2]) Gehlen's Journ. 1809, **8**, 152; ibd. 649, ein Zusatz zu der Uebersetzung des obigen Aufsatzes Haüy's. Die Bemerkungen gegen diesen sind nicht gewichtig. — [3]) Journ. des mines 1809, **25**, 241. Addition au mémoire sur l'arragonite. Noch gegenwärtig im hohen Grade beachtenswerth sind folgende Worte: „. . . il n'y a pour ainsi dire point de forme que l'on ne puisse travestir en telle autre que l'on voudra, dès que l'on se permettra de supprimer dans l'ouvrage de la cristallisation tout ce qui gêne, d'y introduire tout ce dont la théorie s'accomode, et de faire concourir plus d'anomalies que de lois à la production des résultats . . . Mais si l'on se renferme sagement entre les limites prescrites par l'observation de ce qu'il y a de plus ordinaire dans les produits de cristallisation, et qui est à la fois ce qui s'accorde le mieux avec la simplicité et la symétrie, on sera par là même porté à rejeter les hypothèses du genre de celles dont j'ai parlé dans ce Mémoire et dans le précédent . . ." (255 und 256.) — [4]) Journ. des mines 1801, **11**, 425. — [5]) Vauquelin et Hecht, Journ. des mines 1796, **3**, Nr. XV, 10 bis 27. Analyse du Schorl rouge de France (St. Yrieix). Klaproth, Beitr. 1795, **1**, 233, erkannte darin ein neues Metall, welches er Titanium nannte. Uebers. in Journ. des mines 1796, **3**, Nr. XV, 1. Ebenda p. 28 bis 30 erklärt bereits Haüy die Identität des französischen und ungarischen (von Klaproth analysirten) Minerals und beschreibt die Zwillinge. — [6]) Journ. des mines 1806, **19**, 478. Diese richtige Auffassung wird nichtsdestoweniger noch viel später verworfen. Für Gehlen (Schweigg. Journ. 1814, **10**, 133 bis 141) sind Rutil und Anatas zwei verschiedene Oxydationsstufen des Titans. Ebenso bezweifelte früher Bernhardi (Gehlen's Journ. 1809, 360 bis 423) die chemische Identität beider Minerale. — [7]) Journ. des mines 1811, **30**, 240. — [8]) De arragonite ejusque differentia a spatho calcareo rhomboidali chemica, in Commentat. Soc. Reg. Scient. Gotting. recentiores 1813, **2**, 12. Die einzige vollständige Uebersetzung dieser wichtigen Arbeit gab Vogel in Ann. chim. 1814,

und seine chemische Verschiedenheit vom Calcit führte Stromeyer, auf Grund zahlreicher Analysen, den Beweis, dass der Aragonit stets neben Calciumcarbonat wechselnde Mengen des analogen Strontiumsalzes enthalte, welches von Bucholz, Thenard u. A. in Folge unrichtiger Analyse und der Annahme der Unlöslichkeit des Strontiumsulfates übersehen wurde. Die kleinen Mengen Strontium veranlassen nun Stromeyer (und auch Hausmann[1]), den Schluss zu ziehen, „dass selbst kleine Mengen einer mit einem grossen Krystallisationsvermögen begabten Substanz, andere Substanzen, mit denen sie sich chemisch verbindet, gleichsam zwingen können, ihre Krystallform anzunehmen". Als Beweis hierfür wird angeführt, dass der Bitterspath vom St. Gotthard nur 7 Proc. $CaCO_3$ führt, dass die Form der Bitterkalke und Stahlsteine (Siderite) vom kohlensauren Kalke abhängig sei und daher auch die Form des Aragonites vom Strontium herrühren könnte[2]). Diese Veröffentlichung hatte eine Wiederaufnahme der Aragonitanalysen von Seiten anderer Chemiker zur Folge. Vauquelin[3]), Vogel[4]), Laugier[5]), Gehlen[6]), Monheim[7]) fanden nun in der That Strontium in den von ihnen analysirten Aragoniten, während Bucholz[8]) und John[9]) dessen Gegenwart weiter leugneten. Von Döbereiner[10]) auf Fehler in den analytischen Methoden aufmerksam gemacht, unternahm Bucholz, jetzt im Verein mit Meissner[11]), neue Versuche und kam, wie auch Laugier[12]), zu dem Schlusse, dass der Strontiumgehalt durchaus nicht allen Aragoniten eigen sei. Laugier behauptet dabei allerdings, dass strontiumhaltige und strontiumfreie Aragonite auch in ihrem sonstigen Verhalten von einander abweichen. Die meisten analytischen Beiträge lieferte Stromeyer selbst und kam immer wieder zum selben Ergebnisse[13]). Nun musste nothwendig die Frage entstehen, ob die Aragonitform auch diejenige des Strontiumcarbonates sei. Vauquelin betonte die wechselnden Mengen des letzteren im Aragonit und liess es unentschieden, ob es darin chemisch gebunden oder als Verunreinigung enthalten ist, während Gay-Lussac[14])

92, 254 bis 299. Sonst finden sich nur Auszüge oder vorläufige Mittheilungen: Schweigg. Journ. 1814, **11**, 393; Gilbert's Ann. 1813, **45**, 217; Ann. des mines 1818, **3**, 104; Journ. de phys. 1814, **79**, 413. In Schweigg. Journ. wird die Thatsache, dass Stromeyer auch Mangan in einigen Aragoniten fand, falsch wiedergegeben: es heisst statt dessen „Magnesiumoxyd". — [1]) Comment. Soc. Reg. scientif. Gott. 1813, **2**, 41. — [2]) Gilb. Ann. 1813, **43**, 231. Brief an Gilbert, mit Vorbemerkungen des Letzteren S. 229. — [3]) Ann. chim. 1814, **92**, 311. Ausz. in Gilb. Ann. 1815, **51**, **98**. — [4]) Ann. chim. 1814, **92**, 222. — [5]) Journ. des mines 1814, **36**, 313. Ausz. in Ann. des mines 1818, **3**, 110. — [6]) Schweigg. Journ. 1814, **10**, 133. — [7]) Ebenda **11**, 389. — [8]) Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker 1814, 32 (war mir nicht zugänglich), citirt in Schweigg. Journ. 1815, **13**, 3 u. 250. — [9]) Schweigg. Journ. 1815, **13**, 249. Dieser „Arragon aus dem Breisgau" stellte sich später als Dolomit vom Kaiserstahl heraus. Stromeyer, Gilb. Ann. 1816, **54**, 239 ff. — [10]) Schw. Journ. 1814, **10**, 217. — [11]) Bucholz und Meissner, Schweigg. Beitr. 1815, **13**, 1. Den angeführten Fundort Budheim corrigirt Stromeyer, ibid. 495 zu Burgheim oder Burkheim. — [12]) Bull. soc. philom. 12. Avril, 1817 (war mir nicht zugänglich), Ausz. in Ann. des mines 1818, **3**, 113. — [13]) Ausser den in Anmerk. 8 a. v. S. erwähnten Arbeiten noch: Gilb. Ann. 1813, **43**, 231; 1814, **47**, 93; 1815, **49**, 297 (nach einem Briefe von Haüy an Stromeyer waren auch Davy, Tennant und Wollaston gegen Stromeyer's Ansicht); 1816, **54**, 239; ausführlicher in Schweigg. Journ. 1815, **13**, 490; Gilb. Ann. 1819, **63**, 378. — [14]) Ann. chim. phys. 1816, **2**, 176.

und Stromeyer[1]) nicht nur diesen Gehalt als wesentlich betrachten, sondern auch hier das Gesetz der festen Proportionen gelten lassen wollen, wobei Letzterer hervorhebt, dass er auch bei Bitterkalken Aehnliches erkannt hat und auf sieben verschiedene Verhältnisse zurückführen konnte. Endlich wird auch der Wassergehalt (!) der Aragonite betont und demselben eine etwaige Beeinflussung der Form zugeschrieben, wie er eine solche unzweifelhaft nach Homle im Gypse übt, weshalb sich dieser vom Anhydrit unterscheidet. Für die Wirkung des Strontiums auf die Form des Aragonites spricht nach Stromeyer und Hausmann (vergl. Anm. 1) die Auffindung des ebenso gestalteten Strontianites im Salzburgischen durch Gehlen[2]), was auch von J. N. Fuchs[3]) bestätigt wird. — Haüy, allen seinen Zeitgenossen in der Schärfe des Urtheils weit überlegen, war mit den gegebenen Erklärungen nicht zufrieden und zog vor, die Frage eher für unerledigt anzusehen, als sich blindlings der immer mehr zur Geltung kommenden Ansicht anzuschliessen[4]). Zwar ging er von der falschen Voraussetzung eines hexagonalen Systemes des Strontianits aus, hob aber mit Recht und mit bemerkenswerther Unparteilichkeit hervor, dass das Strontium im Aragonit aus dem Grunde nicht als wesentlich anzusehen sei, weil es sich nicht in allen Vorkommnissen dieses Minerales als vorhanden erwiesen habe.

In diesem schleppenden Zustande befand sich die Frage, als sie durch Mitscherlich's Entdeckung des Polymorphismus, sowohl bei Verbindungen[5]), als auch, überraschender Weise, bei einem einfachen Körper, dem Schwefel[6]), einen neuen Aufschwung erhielt. Die Debatten, Deutungen und Vermuthungen mussten aufhören, nachdem das Experiment in unzweideutiger Weise die Thatsache offenbart hatte, dass ein und derselbe Körper, ohne dass mit ihm eine chemische Veränderung vor sich gehe, in

---

[1]) Gilb. Ann. 1816, **54**, 239 ff. Stromeyer und Hausmann, Schweigg. Journ. 1815, **13**, 362. auch Gött. Anz. 1815 (8. Juni), 90. Ausz. in Gilb. Ann. 1815, **51**, 103. Die Bedeutung des Wassergehaltes hat schon viel früher Haüy, Traité 1801, **4**, 348, Note, angedeutet. — [2]) Schweigg. Journ. 1814, **11**, 398. Des Strontianits neue Erde wurde von Crawford (1790) vermuthet, von Hope in Glasgow (1793) entdeckt. Vergl. Pelletier, Ann. chim. 1797 (an V[e]), **21**, 113 und Fourcroy et Vauquelin, ibid. 276. Unabhängig von Hope fand auch Klaproth die Erde, ebenfalls 1793. Das Mineral war schon früher bekannt; es wurde von Sulzer nach Deutschland gebracht und benannt. Vergl. Kobell, Gesch. d. Miner., München 1864, 403. — [3]) Schweigg. Journ. 1817, **19**, 113 oder Gesammelte Schriften, München 1856, 22. „Ungegründet wäre es, wenn man behaupten wollte, der kohlensaure Kalk könne für sich selbst unter gewissen Umständen diejenige Modification erleiden, mit welcher er sich im Aragonit darstellt . . . so lange man nicht ausgezeichneten Aragonit ohne kohlensauren Strontian . . . angetroffen hat.“ Werner sagte schon in seinen Vorlesungen, dass „oft eine geringe Menge eines Bestandtheiles einem Mineral einen besonderen Charakter aufdrücken könne und sich daher als potenzirender Bestandtheil betrachten lasse.“ — [4]) Ann. des mines 1818, **3**, 83. Fuchs war es zuerst, der den Witherit sowohl, als auch den Strontianit als aus Zwillingen bestehend erkannte. Brewster, der die optische Zweiaxigkeit des Aragonites nachwies, zweifelte an den optischen Unterschieden der strontiumhaltigen und strontiumfreien Varietäten. Journ. of sc. and arts, Nr. 7, 112 (war mir nicht zugänglich). Auszug in Ann. des mines 1818, **3**, 114. — [5]) Ann. chim. phys. 1821, **19**, 407 ff. Eigene Uebersetzung des Verfassers seiner ursprünglich schwedisch in den Abhandl. d. Akad. zu Stockholm 1821, **1** veröffentlichten Arbeit. In deutscher Sprache ist dieselbe nie erschienen. — [6]) Abh. Akad., Berlin 1822 und 1823, 43; auch Ann. chim. phys. 1823, **24**, 264.

zwei Gestalten auftreten kann, welche nach den krystallographischen Gesetzen auf einander nicht zurückgeführt werden können. Die zweifache Gestalt des einfach gewässerten Mononatriumphosphats ($H_2NaPO_4 . H_2O$) stellt die grundlegende Beobachtung einer Erscheinung dar, welche im Laufe der Zeit als durchaus nicht auf wenige, vereinzelt dastehende Fälle beschränkt bleiben, sondern eine fast allgemeine Gültigkeit erhalten sollte. — Obwohl Mitscherlich am Schlusse seiner Abhandlung über den Schwefel auf das Auftreten zweierlei Modificationen bei dem Eisenbisulfid und dem Calciumcarbonat und auf die Aehnlichkeit dieser Erscheinungen mit den von ihm selbst beobachteten hinweist, scheint man, namentlich Haüy und dessen Anhänger, auf die Bedeutung, welche der Polymorphismus beanspruchen durfte, weniger Gewicht zu legen, als auf den ebenfalls von Mitscherlich kurz vorher entdeckten Isomorphismus. Dieser ist es nun, der Aller Aufmerksamkeit auf sich lenkt und Widersprüche wie Zustimmungen veranlasst. Trotzdem, wenn auch mit sichtlichem Widerstreben, entschliesst sich Haüy in der zweiten Auflage seines Werkes eine gewisse Analogie zwischen dem Aragonit und dem Calcit einerseits, und dem Diamant und der Kohle andererseits anzuerkennen. Auch lässt er in der Beschreibung der Minerale den Aragonit unmittelbar auf den Calcit folgen, indem er mit Recht beide Abänderungen des Calciumcarbonates als gesonderte Species beibehält, da „la différence de leurs formes et de leurs propriétés en suppose nécessairement une dans les fonctions réciproques de leurs molécules élémentaires“ [1]).

Inzwischen mehren sich die Beobachtungen über den Polymorphismus. Und wenn von mancher Seite für polymorph auch Salze angesprochen werden, welche chemisch nicht identisch sind, wegen der Unvollkommenheit der analytischen Methoden aber als solche gelten [2]), oder Körper, deren verzerrte Krystalle als einer zweiten Modification angehörig angesehen werden [3]), so mangelt es andererseits nicht an richtigen und bis auf den heutigen Tag unbestritten gebliebenen Fällen [4]). Hand in Hand mit der Erkenntniss, dass der Polymorphismus nicht als Ausnahmefall zu betrachten sei, tauchen Versuche auf zur Erklärung des Wesens und der Ursache der Erscheinung selbst. Neben zahlreichen Speculationen werden experimentelle Untersuchungen eingeleitet. Zu den ersteren gehören u. a. die Betrachtungen von Berzelius [5]), welcher bestrebt ist, die Polymorphie der Verbindungen auf die Allotropie der in denselben enthaltenen Grundstoffe zurückzuführen, von Pasteur [6]), welcher eine

---

[1]) Traité de minér. 2de édit. 1822, **1**, 487. — [2]) Haidinger, Pogg. Ann. 1826, **6**, 191; Mitscherlich, ibid. 1827, **11**, 323 und **10**, 338 (Vitriole). — [3]) Dufrénoy, Pogg. Ann. 1835, **34**, 661 (Junckerit); J. F. W. Johnston, ibid. 1835, **34**, 668 (Barytocalcit); Nicklès, Ann. chim. phys. 1848 [3], **22**, 37 (Zink); Suckow, Pogg. Ann. 1835, **34**, 528 (Kupferblüthe); Breithaupt, ibid. 1846, **69**, 430 (Plinian). — [4]) Vergl. weiter die tabellarische Zusammenstellung der polymorphen Körper. — [5]) Jahresber. 1841, **20**, 2. Theil, 13; 1844, **23**, 44; 1845, **24**, 32; Pogg. Ann. 1844, **61**, 1 ff. Vergl. auch Dumas' Ansichten, Ann. chim. phys. 1831, **47**, 328 und Berz. Jahresber. 1833, **12**, 65; ferner Berzelius, Pogg. Ann. 1830, **19**, 326; Buchner, citirt und besprochen in Berz. Jahresber. 1838, **17**, 63. — [6]) Ann. chim. phys. 1848 [3], **23**, 267 u. ff. „Les substances dimorphes, dans ma manière de voir, seraient des substances isomères dans lesquelles l'arrangement moléculaire est très-peu différent; aussi les propriétés chimiques ne sont-elles que peu modifiées“, l. c. 293.

Dimorphie nur für solche Körper anerkennt, die unter einander Gestaltähnlichkeiten zeigen und stets in Formen auftreten, die in ihrem Habitus ein „benachbartes" Krystallsystem nachahmen, während er alle hierhin nicht passende Fälle für isomer, also chemisch sich von einander abweichend verhaltend erklärt. Auf Grund solcher Betrachtungen gelingt es ihm auch, für bestimmte Substanzen eine Dimorphie nicht nur, sondern mit einiger Wahrscheinlichkeit auch das Krystallsystem der zu entdeckenden Modificationen voraus zu sagen[1]). Von ganz besonderer Bedeutung sind aber die experimentellen Untersuchungen von Frankenheim, dem es durch Aenderung der Temperatur neue Modificationen bei vielen Körpern zu entdecken gelingt, oder zu beobachten, unter welchen Temperaturverhältnissen die eine oder andere Form bei bereits als polymorph bekannten Körpern sich bildet[2]). Diese vorzüglichen Beobachtungen, welchen ähnliche von Seiten Haidinger's[3]), Mitscherlich's[4]), G. Rose's[5]) und Anderer[6]) zum Theil vorangegangen waren, sind erst nach Verlauf mehrerer Decennien wieder aufgenommen, fortgesetzt und erweitert worden, namentlich durch Herrn Otto Lehmann, der in das Dunkel der Frage über die Polymorphie klärende und maassgebende Gesichtspunkte hineinbrachte und diese letzteren durch eine überwältigende Zahl von selbst beobachteten Thatsachen begründete[7]).

Herr Lehmann zeigte (vgl. oben S. 22), dass man wohl zwei Gruppen von polymorphen Substanzen unterscheiden kann, von denen die einen sich genau so verhalten wie Molekelverbindungen: beim Erwärmen zerfallen sie unter Wärmebindung, beim Abkühlen treten die dissociirten Theile wieder zur ursprünglichen Verbindung zusammen, unter Wärmeentwickelung. Es sind dies Körper, deren Modificationen physikalisch polymer, d. h. aus verschiedener Anzahl von Theilmolekeln zusammengesetzt sind. Herr Lehmann bezeichnet sie jetzt als enantiotrope[8]) Modificationen und hebt als ihre hauptsächlichste Eigenschaft hervor, dass sie reversibel sind, d. h. sich nach beiden Richtungen hin in einander umwandeln können, unter dem Einflusse veränderter Temperaturbedingungen. Die zweite Gruppe besteht aus Körpern, deren Modificationen physikalisch metamer oder monotrop[9]) sind. Diese Körper sind

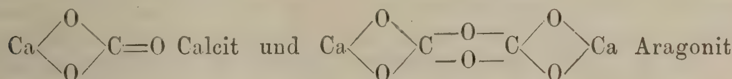
---

[1]) l. c. 270, 293. — [2]) Pogg. Ann. 1836, **37**, 516; ibid. 637; 1837, **40**, 447; Journ. f. pr. Chem. 1839, **16**, 1; Pogg. Ann. 1854, **92**, 354; 1854, **93**, 14. — [3]) Pogg. Ann. 1826, **6**, 191; 1827, **11**, 173 und 366. — [4]) Pogg. Ann. 1827, **11**, 323 (vergl. auch eine Notiz von Poggendorff, ibid. **10**, 338); 1831, **21**, 157. Es beruht auf einem Irrthum, wenn Herr Ostwald (Lehrb. allgem. Chem. 1885, **1**, 692) meint, die Umwandlung der Vitriole mit $7 H_2O$ fände ohne Wasserverlust in die mit tetragonaler Form statt. Diese enthalten bekanntlich $6 H_2O$. — [5]) Pogg. Ann. 1839, **42**, 353. — [6]) Graham, Pogg. Ann. 1839, **48**, 344; Wöhler, ibid. 1832, **26**, 177; Derselbe, Ann. Chem. Pharm. 1842, **41**, 155; Brooke, Edinb. philos. Journ. 1825, **12**, 1 ff.; J. N. v. Fuchs, Pogg. Ann. 1852, **86**, 159. In beiden letzteren Arbeiten wird namentlich der Einfluss fremder Beimengungen auf die Gestalten eines Körpers (sowohl Habitus, als auch Krystallsystem) hervorgehoben. H. Rose, Pogg. Ann. 1841, **52**, 443 u. 585; ibid. 1843, **59**, 476 und Berz. Jahresber. 1843, **22**, 28; 1845, **24**, 39. — [7]) Die für alle seine späteren Untersuchungen grundlegende Arbeit ist seine „Ueber physikalische Isomerie" betitelte Inaug.-Diss., welche in der Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 97 erschien. Die Ergebnisse seiner Beobachtungen bis 1888 incl. fasste Verf. zusammen in dem zweibändigen Werke „Molecularphysik", Leipzig 1888/89. Ein Nachweis findet sich Bd. 2, p. 654 bis 663. — [8]) O. Lehmann, Molecularphysik **1**, 119, 1888. — [9]) Derselbe, ibid.

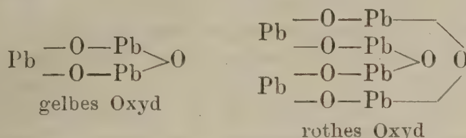
dadurch gekennzeichnet, dass sie stabile und labile Modificationen besitzen, welche, abweichend von denen der enantiotropen Körper, nicht beliebig in einander umwandelbar, irreversibel sind. Die labilen haben das Bestreben bei jeder Temperatur in die stabile überzugehen, „wofern Kräfte in Thätigkeit gesetzt werden, welche die Verwandlung hervorzurufen im Stande sind, wie die attractorische Krystallisationskraft der stabilen Modification und die den festen Zusammenhang der Theilchen lockernde Kraft der Wärme. Bei stärkerem Erwärmen wird dagegen die Umwandlung langsamer werden, da das Wesen derselben einer Verdichtung vergleichbar ist und eine solche natürlich durch die abstossende Kraft der Wärme erschwert wird, welche hinsichtlich der Affinität der Moleküle immer mehr das Uebergewicht gewinnt und zuletzt, wofern die Substanz sich nicht vorher zersetzt (beim Schmelzen) dieselbe vollständig überwindet und die Zerspaltung des Moleküls bewirkt. Auch hierbei wird sich der Einfluss der verschiedenen Stabilität geltend machen, denn es steht zu erwarten, dass diese Zerfällung leichter eintreten werde bei der labilen Modification, welche demgemäss einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen müsste, als die stabile“ [1]). Letzteres ist nun von Herrn Lehmann durchgängig bei allen von ihm untersuchten monotropen Körpern bestätigt worden. Bei manchen Substanzen hat Herr Lehmann sowohl im Verhältniss der Monotropie, als auch der Enantiotropie zu einander stehende Modificationen zu beobachten Gelegenheit gehabt. Als Beispiel kann dafür der Schwefel gelten, von dem zwei enantiotrope und zwei zu den beiden ersteren sich monotrop verhaltende Modificationen bestehen [2]). Ob in einem gegebenen Falle Enantiotropie oder Monotropie vorliegt, lässt sich, leider, nicht immer entscheiden, namentlich hat dies bisher bei manchen Mineralen nicht gelingen wollen. Wir sind daher in solchen Fällen vorläufig auf Vermuthungen angewiesen, die sich entweder auf Analogieen stützen, oder aus anderen Gründen eine grössere Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchen [3]). Ja, in manchen Fällen sind wir bei Mineralen von gleicher Zusammensetzung sogar nicht im Stande, mit Sicherheit zu sagen, dass wir es mit physikalisch, nicht mit chemisch isomeren Modificationen zu thun haben. Nicht einmal ist die in der Natur beobachtete Umwandlung einer Modification in die andere — es möge hierbei an diejenige von Andalusit in Cyanit im Langtauferertbale und an der Lisens-Alpe in Tirol erinnert werden [4]) — ein Kriterium dafür, dass keine chemische Isomerie vorliegt, da ja, namentlich bei organischen Verbindungen, die Umwandlung einer isomeren in die andere eine vielfach beobachtete Erscheinung ist [5]). In einer wichtigen Arbeit

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 124. — [2]) Derselbe, ibid. 112 und 128, sowie Molecularphysik **1**, 179 und 195. Vergl. auch Muthmann, Zeitschr. f. Kryst. 1890, **17**, 347. — [3]) So betrachtet Herr Lehmann, Molecularphysik **1**, 164, das Calciumcarbonat als enantiotrop und stützt sich dabei auf die Analogie desselben mit dem Salpeter. Meinerseits möchte ich im Gegentheil, weil bei allen Temperaturen sich Aragonit in Calcit verwandelt, nicht aber umgekehrt, hier Monotropie vermuthen. — [4]) Vergl. v. Zepharovich, Miner. Lexikon etc. 1859, **1**, 14, 15, 128; 1873, **2**, 12, 113. Davon besitzt das Aachener miner. Institut charakteristische Stufen. — [5]) Herr Groth betrachtet (Tabell. Uebers. d. Min. 2. Aufl. 1882, 76 u. 84) z. B. in der That die hier angeführten polymorphen Modificationen der Verbindung Al_2SiO_5 als chemisch-isomere und schreibt dem Andalusit die Formel $Al(AlO)SiO_4$ und dem Cyanit die Formel $(AlO)_2SiO_3$ zu.

hat Geuther[1]) die Gründe angeführt, weshalb man neben der „Monoschwefelsäure“, H_2SO_4, noch eine „Dischwefelsäure“, $H_4S_2O_8$, anzunehmen berechtigt ist, und findet in der chemischen Polymerisirung den Grund der Dimorphie. Diejenige des Calciumcarbonates z. B. führt er auf die Existenz einer „Dikohlensäure“, $H_4C_2O_6$, neben der „Monokohlensäure“, H_2CO_3, zurück, so dass



sein würde. Geuther zieht aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass (in manchen Fällen) für die Dimorphie (Polymorphie) der Salze ein zureichender Grund in der Polymerie der Säuren gefunden werden könne. In einer späteren Arbeit über das gelbe und rothe Bleioxyd[2]) hat derselbe Verfasser den Grund für die Dimorphie auch dieses Körpers in der Polymerie gefunden:



„Sonach findet sich also nicht bloss bei Salzen, sondern auch bei einfachen Oxyden eine Abhängigkeit der Polymorphie von der Polymerie“[3]). Schon in der erst citirten Abhandlung äussert Geuther: „Für wirklich identische Substanzen erscheint der Satz Haüy's, dass sie nur eine und dieselbe Gestalt besitzen können, voll und ganz bestätigt“ (l. c. 297). Eine weitere Ausführung und Kritik der Theorien findet sich in Herrn Lehmann's „Molekularphysik“, 2, 398 bis 415 (1889), auf welche verwiesen werden möge. Daselbst findet man auch wichtige Litteraturangaben. Seine „Theorie der physikalischen Isomerie“ fasst er (S. 413) in folgende zwei Sätze zusammen:

1. Kein Körper besitzt mehr als eine Krystallform oder, zeigen zwei Körper verschiedene Krystallformen, so sind sie chemisch verschieden, sei es als atomistische oder moleculare Verbindungen.

2. Kein Körper besitzt mehr als einen Aggregatzustand (oder richtiger: eine der drei Arten von Aggregatzuständen, in Anbetracht der Möglichkeit geringer stetiger Aenderungen, z. B. thermische Ausdehnung); die sogenannten drei Aggregatzustände eines Körpers sind thatsächlich drei chemisch verschiedene Körper, wenn auch nicht von der Ordnung der atomistisch, sondern der molecular Isomeren.

Man sieht, dass die so lange herrschend gewesene, später lange verkannte Auffassung von Haüy neuerdings wieder zu Ehren kommt.

---

[1]) Ann. Chem. 1883, **218**, 288. — [2]) Ibid. 1883, **219**, 56. — [3]) Dieselbe Ansicht, aber ohne Beweise, sprachen schon früher Graf Schaffgotsch (Pogg. Ann. 1839, **48**, 335) und v. Kobell (Journ. pr. Chem. 1850, **49**, 469) aus. Vermuthungen ähnlicher Art äussert auch Herr Tschermak in Wien. Akad. Sitzungsb. 1864, **50**, Abth. 1, 603, sowie in seinem Lehrb. d. Min. 1884, 245.

In der unten gegebenen tabellarischen Zusammenstellung der bisher bekannt gewordenen Fälle von Polymorphismus ist vermieden worden, an einer auf Enantiotropie und Monotropie gegründeten Eintheilung festzuhalten. Es würden zu viele Fälle in keine der beiden Gruppen eingereiht werden können. Es erschien aus diesem Grunde zweckmässiger, lediglich einer chemischen Klassification zu folgen. Wenn hier, im Vorstehenden wie im Nachfolgenden, dem Ausdruck „Polymorphismus" vor anderen der Vorzug gegeben worden ist, so ist es nur aus dem Grunde geschehen, weil er die Erscheinung, wie sie dem Beobachter vor die Augen tritt, klar ausdrückt. Nicht bestimmte theoretische Vorstellungen sollen daran geknüpft werden. Man kann wohl das bequeme Wort „Polymorphismus" gebrauchen und zugleich als Erklärung des Wesens der Erscheinung die entschieden von allen bisherigen Theorien annehmbarste, von Herrn Lehmann entwickelte, anerkennen, wie es hier auch in der That geschehen ist.

Die Tabelle zerfällt in zwei Theile. In dem ersten sind diejenigen Körper aufgeführt, deren heteromorphe Modificationen krystallographisch genau untersucht sind (mit wenigen Ausnahmen, z. B. beim Zinn); in dem zweiten solche, bei denen höchstens nur eine Modification hinsichtlich ihrer Krystallisation sicher bekannt ist, während auf Grund mikroskopischer Beobachtung nur das Vorhandensein der übrigen sicher festgestellt worden ist, nicht aber die krystallographischen Constanten derselben bestimmt werden konnten. In diesen letzten Theil hätten auch viele der von Herrn Tschermak als mimetisch[1]) bezeichneten Substanzen aufgenommen werden können, d. h. „pseudosymmetrische Individuen", die „häufig Zwillingsstöcke, Wendezwillinge und Zwillinge höheren Grades bilden, welche nicht nur die höhere Symmetrie äusserlich vollständig erfüllen, sondern auch in ihren Winkeln diesen Krystallsystemen beinahe entsprechen"[2]). Dies ist indessen unterlassen worden. Die Zahl solcher mimetischer Körper scheint eine recht grosse zu sein, sie sind aber auf die krystallographische Natur der sie zusammensetzenden Theile (Theilkrystalle) nicht ausreichend studirt. Bei vielen von ihnen wird sich unzweifelhaft eine Polymorphie herausstellen, wie solches bereits beim Leucit, Tridymit, Boracit u. a. nachzuweisen gelungen ist. Nicht aufgenommen wurden auch jene Fälle von Polymorphie, welche sich nicht unmittelbar ergeben, sondern sich mittelbar ableiten lassen, aus der Gestalt von sogenannten isomorphen Mischungen, von denen später die Rede sein wird. Für viele in der Tabelle aufgeführte organische Körper sind, soweit es die Angaben in den Originalabhandlungen gestatteten, eingeklammert die Schmelzpunkte angegeben. Auch ist das Bestreben vorhanden gewesen, eine möglichste Vollständigkeit in der Zusammenstellung zu erreichen. Hier und da werden sicher Lücken entdeckt werden. Manche derselben sind aber nur scheinbar; denn mancher früher als polymorph geltende Körper ist nach den neuesten Forschungen als solcher nicht mehr aufzufassen und darum bewusst

[1]) Tschermak, Zeitschr. d. d. geol. Gesellsch. 1879, **31**, 637. Hierzu gehören die „optisch anomalen" Krystalle, welche einem genaueren Studium unterzogen zu haben ein unbestrittenes Verdienst des Herrn Er. Mallard (Ann. des mines 1876, [7] **10**, 60 ff.) ist. — [2]) Tschermak, Lehrb. d. Min. Wien 1884, 90.

weggelassen worden. An der betreffenden Stelle ist aber nicht versäumt worden, einige erläuternde Worte beizufügen. Nur auf organische Körper, welche ursprünglich für physikalisch isomer galten, jetzt aber auch mit Hülfe der chemischen Isomerie erklärt werden, schien es überflüssig, einzugehen. Sie sind einfach weggelassen worden, wie auch diejenigen Fälle, die als zweifelhafte betrachtet werden müssen.

Tabellarische Zusammenstellung der polymorphen Körper.

Erster Theil.

Elemente:

S: rhombisch [1]), α-monoklin [2]), β-monoklin [3]), γ-monoklin (?) [4]), hexagonal [5]).

[1]) Romé de l'Isle, 1783, **1**, 289 bis 294. — [2]) E. Mitscherlich, 1823, Abh. Akad., Berlin 1822/23, 43 bis 48; Ann. chim. phys. 1823, **24**, 264. — [3]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 28. Gernez, Compt. rend. 1884, **98**, 144. Herr Muthmann, Zeitschr. f. Kryst. 1890, **17**, 337, lieferte die ersten Messungen. — [4]) Muthmann, ebend. S. 342. — [5]) Ch. Friedel, Compt. rend. 1891, **112**, 834; Engel, ibid. p. 866. „Schwarzer Schwefel"; Magnus, Pogg. Ann. 1854, **92**, 308; 1856, **99**, 145. Knapp, Journ. pr. Chem. 1888 [2], **38**, 54. Die Herren Groth, Tab. Ueb., 3. Aufl. 1889, 13, u. Muthmann, l. c. 367, vermuthen, dass diese Modification hexagonal sei. Vgl. O. Lehmann, Molek.-Phys. **1**, 180 ff., 195, 632, 693, 707, 1888. — Die Herren Fouqué u. Michel-Lévy führen in ihrem Werk „Synthèse des minéraux etc." 1882, p. 289 an, dass O. Silvestri (Gazz. chim. ital. 1873, **3**, 578) und später Herr Ch. Friedel einen triklinen Schwefel gefunden haben. Die Gazz. ist mir nicht zugänglich, und eine Angabe des Herrn Friedel habe ich nirgends gefunden. Bemerkenswerth ist es, dass schon Frankenheim, Journ. f. pr. Chem. 1851, **54**, 463, vier Modificationen kennt; α hat keine eigene Schmelztemperatur, β schmilzt bei 111^0, α wandelt sich in β bei 110^0, β in γ bei 260^0 um.

Se: α-monoklin [1]), β-monoklin [2]), hexagonal-rhomboëdrisch [3]).

[1]) Mitscherlich, Berl. Akad. Monatsb. 1855, 409. — [2]) Muthmann, Zeitschr. f. Kryst. 1890, **17**, 354. — [3]) Muthmann, ebend. 356, „metallisches Selen". Mitscherlich hat diese Modification gekannt, aber nicht in Krystallen erhalten. Auch Herr Lehmann, Molek.-Physik **1**, 214, 1888, hatte drei Modificationen für wahrscheinlich gehalten.

(Ueber Krystalle, welche S und Se in wechselnden Mengen enthalten, siehe im Abschnitt „Isomorphismus": Mischungen isodimorpher Körper.)

P: regulär [1]), hexagonal-rhomboëdrisch [2]).

[1]) Romé de l'Isle, 1783, **1**, 160. Herr Rammelsberg (Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 92) citirt Pelletier als Darsteller des Phosphors in Oktaëdern aus ätherischen Oelen. Ich habe nicht ausfindig machen können, auf welche Arbeit sich das Citat bezieht. — [2]) Hittorf, Pogg. Ann. 1865, **126**, 217.

As: hexagonal-rhomboëdrisch [1]), ? — Arsenolamprit [2]).

[1]) Breithaupt, Schweigg. Journ. 1828, **52**, 167. G. Rose, Pogg. Ann. 1849, **77**, 143; 1851, **83**, 126. — [2]) Breithaupt, Char. 1823, 157 (Arsenglanz). Hintze, Zeitschr. f. Kryst. 1886, **11**, 606 (Arsenolamprit).

C: regulär — Diamant [1]), hexagonal — Graphit [2]).

[1]) Romé de l'Isle, 1783, **2**, 189 bis 212. — [2]) Haidinger, Handb. best. Min., 2. Ausg. 1850, 513. — Kenngott, Wien. Akad. Sitzber. 1854,

13, 471. Sjögren, Öfvers. Vet. Akad. Förh., Stockholm 1884, Nr. 4, 29 bis 53. Nach Herrn A. E. Nordenskiöld, Pogg. Ann. 1855, 96, 110, ist Graphit monoklin. Herrn Fletcher's Cliftonit (Min. Mag. 1887, 7, 121) aus dem Meteoreisen von Penkarring Rock und von Cosby's Creek ist wahrscheinlich eine Pseudomorphose von Graphit nach Diamant. Vergl. A. Brezina, Ann. d. k. k. naturhist. Hofmuseums, 1889, 4, 102 bis 106.

Sn: tetragonal [1]), regulär (?) [2]), rhombisch [3]). Eine nicht näher bestimmte Krystallgestalt nimmt das Zinn bei sehr niedriger Temperatur an [4]), bezw. beim Uebergang aus dem geschmolzenen in den krystallinischen Zustand [5]).

[1]) Miller, Philos. Mag. 1843 [3], 22, 263. Pogg. Ann. 1843, 58, 660. — [2]) Frankenheim, Pogg. Ann. 1837, 40, 456. Diese Modification ist wahrscheinlich identisch mit der tetragonalen, wie auch Herr Rammelsberg, Ber. chem. Gesellsch., Berlin 1870, 3, 725, meint. — [3]) Ch. O. Trechmann, Min. Mag. Gr. Br. and Irel. 1879, 186. von Foullon, Verh. k. k. geol. Reichsanst., Wien 1881, 237. — [4]) Fritzsche, Ber. chem. Gesellsch., Berlin 1869, 2, 112 und 540; ausführlicher Mém. Akad. St. Petersb. 1870 [7], 15, Nr. 5. O. Erdmann, Journ. f. pr. Chem. 1851, 52, 428 (Umwandlung durch Erschütterung). Rammelsberg, Ber. chem. Gesellsch., Berlin 1870, 3, 724. Kryst.-phys. Chem. 1881, 1, 146. Schertel, Journ. f. pr. Chem. 1879 [2], 19, 322. — [5]) P. Lewald, Dingl. Journ. 1870, 196, 369.

Zn: hexagonal [1]), tetragonal (?) [2]), rhombisch (?) [3]), regulär (?) [4]).

[1]) Nöggerath, Pogg. Ann. 1836, 39, 323. G. Rose, Berl. akad. Abh. 1849, 95. — [2]) Berzelius, Lehrb. d. Chem., 5. Aufl. 1856, 2, 640. Berthier, Traité des éssais par voie sêche 1834, 2, 563. — [3]) Laurent, Ann. chim. phys. 1835, 60, 333. — [4]) G. Rose, Pogg. Ann. 1859, 107, 448. Die von Nicklès Ann. chim. phys. 1848 [3], 22, 37 als Pentagondodekaëder beschriebenen Gestalten sind nach G. Rose, Pogg. Ann. 1852, 85, 293, nichts Anderes als polyëdrische Absonderungen ohne Symmetrie. Das reguläre, in gestrickten Aggregaten vorkommende Zink ist übrigens mit Kupfer verunreinigt.

Fe: regulär — meteorisch [1]) und als Stabeisen [2]), hexagonal-rhomboëdrisch [3]), oder rhombisch oder tetragonal [4]) im Spiegeleisen.

[1]) Haidinger, Pogg. Ann. 1847, 72, 580. — [2]) J. N. v. Fuchs, Gesammelte Schriften, München 1856, 255 ff. (urspr. Abh. Bayr. Akad. 2. Classe, 7, 1. Abthl. 1852; Dingl. Journ. 124, 346). — [3]) J. N. v. Fuchs, l. c. — [4]) Rammelsberg, Kryst.-phys. Chem. 1881, 1, 193.

Ir: regulär [1]), hexagonal-rhomboëdrisch [2]).

[1]) Breithaupt, Schweigg. Journ. 1833, 69, 1. Jeremejew, Verh. russ. min. Gesellsch. 1879 [2], 14, 155. Ausz. in Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 436. Künstlich erhielt reguläre Krystalle H. Debray, Compt. rend. 1882, 95, 878. — [2]) G. Rose, Pogg. Ann. 1833, 29, 452; ebend. 1841, 54, 537. Nach C. C. Leonhard, Handb. d. Orykt., 2. Aufl. 1826, 704, soll schon Graf Bournon, Catal. d. l. coll. min. du Roy, Paris 1817, 200, sechsseitiger Säulen des Iridiums Erwähnung gethan haben. Das betreffende Werk war mir nicht zugänglich.

Pd: regulär [1]), hexagonal [2]), tetragonal (?) [3]).

[1]) Mohs, Anfangsgr. 1839, 2, 490. — [2]) G. Rose, Pogg. Ann. 1842, 55, 329. — [3]) Leonhard, Handb. d. Orykt., 2. Aufl. 1826, 703. Als Beobachter wird Sowerby (in Thomson's Ann. of philos. 1820, 16, 233) bezeichnet, doch hat schon G. Rose, l. c. Anm. hervorgehoben, dass an der betreffenden Stelle der englischen Zeitschrift sich nichts über Palladium findet. Mir war der Band nicht zugänglich.

H. Sainte-Claire Deville und Debray (Ann. des mines 1859 [5], 16, 12; auch Ann. chim. phys. 1859 [3], 56, 395) stellten das Osmium in kleinen, anscheinend die reguläre Combination {110}, {100} zeigenden Krystallen dar. In einer späteren Mittheilung, Compt. rend. 1876, 82, 1076,

geben dieselben Verfasser an, Krystallskelette erhalten zu haben, die entweder Würfel oder Rhomboëder sind. Liegt hier Dimorphismus vor? Auf anderem Wege erhielt endlich H. Debray, Compt. rend. 1882, **95**, 878, wiederum reguläre Krystalle.

Es sei hier noch erwähnt, dass Herr M. Carey Lea mehrere allotropische Modificationen des Silbers, von denen eine löslich, eine andere goldfarben ist, beschreibt (Amer. Journ. sc. [3] 1889, **37**, 477; 1891, **41**, 179 und 259). — Ob auch krystallographische Unterschiede bestehen, habe ich aus den betreffenden Abhandlungen nicht ersehen.

Haloidverbindungen:

SbJ_3: hexagonal (roth), rhombisch (gelb), monoklin [1]).

[1]) J. P. Cooke, Proc. Am. Acad. of Arts and Sc. 1877, **13**, 72 bis 114. Ausz. in Zeitschr. f. Kryst. 1878, **2**, 634; Compt. rend. 1882, **94**, 64. Bei 114^0 geht das rhombische in das hexagonale über. Die hexagonale Abänderung hatte zuerst Nicklès, Compt. rend. 1859, **48**, 839, beschrieben, wenn auch unrichtig gedeutet.

NH_4Cl: α-regulär-plagiëdrisch [1]), β-regulär [2]).

[1]) Tschermak, Tschermak's Min. u. petrogr. Mitth. 1882, **4**, 531. — [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 321 und Molek.-Phys. **1**, 791, 1888.

NH_4Br: α-regulär [1]), β-regulär [2]).

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 321. — [2]) Ibid.

NH_4J: α-regulär [1]), β-regulär [2]).

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 321. — [2]) Ibid.

AgJ: hexagonal-hemimorph — Jodargyrit (Jodit) [1]), regulär [2]).

[1]) Des-Cloizeaux, Ann. chim. phys. 1854 [3], **40**, 85. — [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 492.

HgJ_2: tetragonal (roth) [1]), rhombisch (gelb) [2]).

[1]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 1833, **28**, 116. — [2]) Ebenda. — Frankenheim, Journ. f. pr. Chem. 1839, **16**, 4, hält diese Abänderung für monoklin, wofür aber Beweise nicht vorliegen.

$MnCl_2 . 4H_2O$: α-monoklin [1]), β-monoklin [2]).

[1]) Rammelsberg, Krystallogr. Chem. 1855, 45. — [2]) de Marignac, Ann. des Mines 1857 [5], **12**, 5.

$(NH_4)_2SiFl_6$: regulär [1]), hexagonal [2]).

[1]) de Marignac, Ann. d. Mines 1857 [5], **12**, 18. — [2]) Derselbe, Ann. chim. phys. 1860 [3], **60**, 301. Ob Herrn A. Scacchi's Kryptohalit (vergl. Contrib. miner. p. serv. alla storia dell' incend. vesuv. Mem. Accad. Nap. 1874, **6**, Sonderabdr. 37; Spellatore del Vesuvio 1887, Catalogo dei min. vesuv., Sonderabdr. 7; Catal. dei min. ecc. vesuv., Atti Istit. d'incoraggiamento 1889 [4], **1**, Sonderabdr. 8) der regulären oder hexagonalen Modification entspricht, ist nicht ersichtlich.

Na_2BeFl_4: rhombisch [1]), monoklin [2]).

[1]) u. [2]) de Marignac, Arch. sc. phys. et nat. Genève 1873, **46**, 196.

$K_2SnFl_6 . H_2O$: rhombisch [1]), monoklin [2]).

[1]) u. [2]) Marignac, Ann. des Mines 1859 [5], **15**, 230.

$NaCaAlFl_6 . H_2O$: α-monoklin — Pachnolith [1]), β-monoklin — Thomsenolith [2]).

[1]) Knop, Ann. Chem. Pharm. 1863, **127**, 61. Hillebrand, Am. Journ. sc. 1883 [3], **26**, 271. — [2]) J. D. Dana, Min. 1869, 129. Wöhler, Gött. Nachr. 1875, 609. Der erste Hinweis auf die Dimorphie dieser Verbindung rührt von Herrn C. Klein her. Vergl. N. Jahrb. f. Min. 1877, 808.

Sulfide, Arsenide und Sulfosalze.

ZnS: regulär tetraëdrisch hemiëdrisch — Sphalerit (Zinkblende)[1]); hexagonal hemimorph — Wurtzit[2]), Spiauterit[3]); hexagonal-rhomboëdrisch[4]).

[1]) Romé de l'Isle, 1783, **3**, 64. — [2]) Friedel, Compt. rend. 1861, **52**, 983. — [3]) Breithaupt, B. H. Ztg. 1862, **21**, 98; 1866, **25**, 193. — [4]) Hautefeuille, Compt. rend. 1881, **93**, 774.

Cu_2S: rhombisch — Chalkosin (Kupferglanz)[1]), regulär[2]).

[1]) Mohs, Grundriss 1824, **2**, 564. Unter dem Namen Cupreïn unterschied Breithaupt (B. H. Ztg. 1863, **22**, 35) eine angeblich hexagonal krystallisirende Abänderung des Cu_2S. Dies dürfte jedoch auf einem Versehen und auf Verwechselung mit den oft einen hexagonalen Habitus zeigenden Krystallen des Chalkosins beruhen. — [2]) Mitscherlich cit. bei G. Rose, Element. der Krystallogr. 1833, 156 und Pogg. Ann. 1833, **28**, 431. — Als Harrisit hatten Herr Shepard, Am. Journ. Sc. 1857 [2], **22**, 256 und Herr Pratt, ibid. 1857, **23**, 409 ein regulär krystallisirtes Cu_2S beschrieben, welches nach Herrn Genth (ibid. 1862 [2], **33**, 194) indessen eine Pseudomorphose nach PbS ist.

Der mehrfach angenommene Dimorphismus des Ag_2S (regulär — Argentit, rhombisch — Akanthit) dürfte auf Grund des Nachweises von Herrn J. Krenner, dass im sogenannten Akanthit verzerrte reguläre Gestalten einen rhombischen Habitus bedingen (Ausz. in Zeitschr. f. Kryst. 1888, **14**, 388), gegenwärtig aufzugeben sein. Auch eine solche gewichtige Autorität, wie M. Websky (mündl. Mitth.), erkannte diesen vermeintlichen Dimorphismus nicht an. Herr O. Lehmann (Molek.-Phys. **1**, 169, 1888), bezeichnet den Akanthit als „asymmetrisch" und citirt dabei eine Arbeit von Hittorf, Pogg. Ann. 1851, **84**, 1. In dieser Arbeit finde ich aber nirgends den Akanthit erwähnt, ebenso wenig wie ein „asymmetrisches" Silbersulfid. Dass es indessen zwei Abänderungen von Ag_2S (wie auch von Ag_2Se, Cu_2S und Cu_2Se) giebt, wiesen die Herren Bellati und Lussana (Atti R. Istit. Ven. 1889 [6], **7** — mir aus einem Referat in Zeitschr. phys. Chem. 1890, **5**, 282 bekannt) nach, durch Beobachtung der Umwandlungswärmen. Die Herren Fouqué u. Michel-Lévy (Synthèse des Minéraux etc. 1882, 315) erwähnen Herrn Margottet als Darsteller des künstlichen Argentits. Die betreffende Arbeit habe ich nicht finden können; jedenfalls ist das Citat, wie es leider im genannten Werke häufig der Fall ist, unrichtig.

HgS: hexagonal-trapezoëdrisch-tetartoëdrisch — Cinnabarit (Zinnober)[1]), regulär-tetraëdrisch — α-Metacinnabarit (G. E. Moore)[2]), hexagonal-rhomboëdrisch-hemimorph — β-Metacinnabarit[3]).

[1]) Haüy, Traité 1801, **3**, 437. — [2]) Penfield, Am. Journ. sc. 1885 [3], **29**, 449. A. Schrauf, Jahrb. geol. Reichsanst. Wien, 1891, **41**, 349 ff. (1892). Es ist zwar wohl ein Zufall, jedoch ein merkwürdiger, dass Romé de l'Isle 1783, **3**, 154 den Cinnabarit für tetraëdrisch hält. Namentlich erwähnt er (p. 155, Anm. 6) künstlicher, von Pelletier dargestellter Krystalle „en tetraèdres simples bien déterminés". Auch auf den meist vorzüglich ausgeführten Tafeln sieht man unverkennbare Tetraëder zum Theil combinirt mit einem Triakistetraëder (Taf. 1, Fig. 1 u. 36). Interessant ist auch die Aeusserung von Frankenheim, Journ. f. pr. Chem. 1851, **54**, 468. „HgS, β, mineralischer Moor, schwarzes Pulver, gilt zwar als amorph, aber mit Unrecht, da es nur als ein Pulver vorkommt, in welchem die Individuen nicht mehr wahrgenommen werden können etc." — [3]) Melville, Amer. Journ. sc. 1890 [3], **40**, 291.

FeS_2: regulär pentagonal-hemiëdrisch — Pyrit[1]), rhombisch — Markasit[2]).

[1]) Vannoccio Biringuccio 1540. — [2]) „Pyrite martiale lamelleuse et en crêtes de coq." Romé de l'Isle, 1783, **3**, 252. „Macles piriteuses", ibid. 257. Haüy, Traité 1801, **4**, 89. L.-P. Dejussieu, Journ. des Mines 1811, **30**, 241.

$(Co, Fe)(S, As)_2$: regulär pentagonal-hemiëdrisch — Kobaltin (Kobaltglanz, Glanzkobalt)[1], rhombisch — Glaukodot (Kobaltarsenkies)[2].

[1]) Romé de l'Isle, 1783, 3, 129 „mine de cobalt arsenicosulfureuse". — [2]) Breithaupt, Pogg. Ann. 1849, 77, 127.

$(Co, Ni, Fe) As_2$: regulär — Smaltin (Speiskobalt)[1], rhombisch — Spathiopyrit[2].

[1]) Romé de l'Isle, 1783, 3, 123 „mine de cobalt arsenicale". — [2]) F. Sandberger, N. Jahrb. Min. 1868, 410; 1873, 59.

$(Ni, Co, Fe) As_2$: regulär — Chloanthit[1], rhombisch — Rammelsbergit (Weissnickelkies)[2].

[1]) Breithaupt, Pogg. Ann. 1845, 64, 184. — [2]) Ibid. beruft sich B. auf frühere Mittheilungen, jedoch ohne Quellenangabe. Auch für den Chloanthit dürfte eine ältere Quelle vorhanden sein, die zu ermitteln mir indessen nicht geglückt ist.

$(Ni, Fe)(As, S, Sb)_2$: regulär — Korynit[1], rhombisch — Wolfachit[2].

[1]) v. Zepharovich, Sitzungsb. Wien. Akad. 1865, 51, Abth. 1, 117. — [2]) F. Sandberger, N. Jahrb. Min. 1869, 313.

Ob Sylvanit (monoklin) und Krennerit (rhombisch) thatsächlich Modificationen einer und derselben Verbindung $(Au, Ag) Te_2$ sind, wie Herr Groth (Tabell. Uebers. etc. 3. Aufl. 1889, 24) sie deuten will, ist nicht sicher.

$5 (Pb, Ag_2) S . 2 Sb_2 S_3$: monoklin — Freieslebenit[1], rhombisch — Diaphorit[2].

[1]) Miller (Brooke u. Miller) Intr. Min. 1852, 208. Bis dahin wurde der Freieslebenit für rhombisch gehalten. Vergl. Lévy, Descr. Coll. Heuland 1837, 2, 367 und Taf. 50, Fig. 1 bis 4 „Argent sulfuré antimonifère et cuprifère". Romé de l'Isle, 1783, 3, 54 „Mine d'argent grise antimoniale". — [2]) v. Zepharovich, Sitzungsber. Wien. Akad. 1871, 63, Abth. 1, 130.

$Ag_3 Sb S_3$: hexagonal-rhomboëdrisch-hemimorph — Pyrargyrit (Antimonsilberblende, dunkles Rothgiltigerz)[1], monoklin — Pyrostilpnit (Feuerblende)[2].

[1]) Romé de l'Isle, 1783, 3, 447 bis 460. Haüy, Traité 1801, 3, 402 bis 416. Max Schuster, Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 117. H. A. Miers, ibid. 1889, 15, 129. — [2]) Lüdecke, Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 570. Falls eine reine Arsenfeuerblende erwiesen werden sollte, würde auch die Verbindung $Ag_3 As S_3$, deren hexagonale Modification als Proustit (lichtes Rothgiltigerz) bekannt ist, dimorph sein.

$3 Cu_2 S . As_2 S_5$: rhombisch — Enargit[1], monoklin — Luzonit (Clarit)[2].

[1]) Breithaupt, Pogg. Ann. 1850, 80, 383 — [2]) Weisbach, Tschermak's Min. Mitth. 1874, 4, 257. Sandberger, N. Jahrb. Min. 1874, 960; 1875, 382.

Oxyde:

HJO_3: α-rhombisch[1], β-rhombisch-sphenoïdisch[2].

[1]) Rammelsberg, Pogg. Ann. 1853, 90, 12. Marignac, Ann. des mines 1857 [5], 12, 66. — [2]) Schabus, Best. d. Krystallgest., Wien 1855, 34. Marignac, Ann. des mines 1856 [5], 9, 32 und ibid. 1857 [5], 12, 66. Schabus giebt der Säure irrthümlich die Formel des Anhydrids.

TeO_2: tetragonal[1], rhombisch[2] — Tellurit.

[1]) Dan. Klein u. Morel, Compt. rend. 1884, 99, 540. K. Vrba, Zeitschr. f. Kryst. 1891, 19, 1 ff. — [2]) Dan. Klein u. Morel, Compt. rend. 1885, 100, 1141. J. Krenner, Természetrajzi Füsetek 1886, 10, 81 u. 106, referirt in Zeitschr. f. Kryst. 1888, 13, 69. A. Brezina, Ann. d. k. k. natur-

hist. Hofmuseums 1886, **1**, 135. Herr O. Lehmann (Molekular-Physik 1888, **1**, 590) führt irrthümlich reguläre und rhombische Krystalle an; ibid. S. 701 ist die Angabe dagegen richtig. Auch Herr Brezina vermuthet, dass die oktaëderähnliche Modification regulär sei. Nach Herrn Vrba's Untersuchungen dürfte das tetragonale System sicher gestellt sein. Die aus Schmelzfluss entstehenden Krystalle sind nach den Herren Klein und Morel rhombisch; nach Herrn Vrba zeigen sie schiefe Auslöschungen. Das Tellurdioxyd würde hiernach tri- oder tetramorph sein. Herr Retgers (Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 70) spricht auch von „isotropen" und „regulären", zum Theil flächenreichen Krystallen.

As_2O_3: regulär — Arsenit [1]), monoklin — Claudetit [2]).

[1]) Romé de l'Isle, 1783, **1**, 250 ff. — [2]) Wöhler, Pogg. Ann. 1832, **26**, 177. Wöhler und Mitscherlich betrachteten diese zweite Modification als rhombisch, wofür sie auch von späteren Beobachtern angesehen wurde, bis Herr Des Cloizeaux den Beweis erbrachte, dass sie monoklin sei (Compt. rend. 1887, **105**, 96 und Bull. soc. franç. de Min. 1887, **10**, 303). Diese Beobachtung wurde alsdann auch von Herrn Alex. Schmidt bestätigt. Vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1888, **14**, 575.

Sb_2O_3: regulär — Senarmontit [1]), rhombisch — Valentinit [2]).

[1]) H. Rose (v. Bonsdorff u. Mitscherlich), Pogg. Ann. 1829, **15**, 453; Wöhler, ibid. 1832, **26**, 180, Anm. De Senarmont, Ann. chim. phys. 1851 [3], **31**, 304. — [2]) Mohs, Grundriss 1822, **1**, 542; **2**, 168. Spätere Untersuchungen haben sowohl für den Senarmontit (vergl. Er. Mallard, Ann. des mines 1876 [7], **10**, 108. Grosse-Bohle, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 222. Prendel, Tschermak's Min. u. petrogr. Mitth. 1889, **11**, 7 ff.) als auch für den Arsenit (Grosse-Bohle, l. c., S. 233) eine pseudoreguläre Symmetrie angenommen und deuteten die oktaëdrischen Krystalle als complicirte Zwillinge, gebildet aus Theilkrystallen niederer (trikliner, monokliner oder rhombischer) Symmetrie.

SiO_2: hexagonal-trapezoëdrisch-tetartoëdrisch — Quarz [1]), hexagonal (holoëdrisch?) — α-Tridymit [2]), rhombisch — β-Tridymit [3]), regulär — α-Cristobalit [4]), tetragonal — β-Cristobalit [5]).

[1]) Steno, 1669. Haüy, Traité 1801, **2**, 59, 406 ff. — [2]) G. vom Rath, Pogg. Ann. 1868, **133**, 507; **135**, 437; 1869, **138**, 550. — [3]) v. Lasaulx, (Zeitschr. f. Kryst. 1878, **2**, 253) und Schuster (Tschermak's Min. u. petrogr. Mitth. 1878, **1**, 71) haben den β-Tridymit für triklin angesehen. Merian, N. Jahrb. Min. 1884, **1**, 193. Zu dem Tridymit dürfte auch der Asmanit des Herrn Maskelyne (Phil. trans. R. soc. 1871, **161**, 361) zuzurechnen sein. Herr Groth (Tabell. Uebers. etc. 3. Aufl., 1889, 37) betrachtet die hexagonale Modification des Tridymits als identisch mit Quarz, die optisch zweiaxige als rhombisch, entsprechend dem rhombischen Titansäureanhydrid (Brookit) und giebt den Messungen und Deutungen des Herrn Maskelyne (Asmanit) den Vorzug vor denen anderer Beobachter (v. Lasaulx, Schuster). Die Richtigkeit dieser letzteren Ansicht hat Herr Mallard überzeugend nachgewiesen, dagegen ebenso unzweifelhaft gezeigt, dass α-Tridymit und Quarz durchaus verschiedene Körper sind (Bull. Soc. fr. de minéral. 1890, **13**, 161 ff.). — [4]) G. vom Rath, N. Jahrb. Min. 1887, **1**, 198. M. Bauer, ibid. 199. — [5]) Herr Mallard (Bull. Soc. fr. de minéral. 1890, **13**, 172) hat die Selbständigkeit und die Dimorphie dieser neuen Modification des Kieselsäureanhydrides bewiesen. Herrn Arch. Scacchi's „Granulin" bedarf einer eingehenderen Untersuchung. Die „neuen Arten der Kieselsäure", über welche die Herren Michel-Lévy und Munier-Chalmas in Compt. rend. 1890, **110**, 649 berichteten, sind noch nicht genügend charakterisirt. — Der Melanophlogit, dessen Zusammensetzung nicht genau bekannt ist, vielleicht $x SiO_2 . y SiS_2$ (vgl. A. Streng, N. Jahrb. Min. 1891, **2**, 211) soll ausser einer regulären Modification (v. Lasaulx, N. Jahrb. Min. 1876, 250), eine tetragonale (Mallard, Bull. soc. fr. de Minér. 1890, **13**, 180) und eine hexagonale (G. Friedel, Bull. soc. fr. de Minér. 1890, **13**, 368) besitzen.

SnO_2: tetragonal — Kassiterit (Zinnstein)[1]), hexagonal[2]), rhombisch[3]).

[1]) Lhermina, nach Romé de l'Isle, 1783, **3**, 592. — [2]) Michel-Lévy und Bourgeois, Compt. rend. 1882, **94**, 1365. — [3]) Daubrée, Compt. rend. 1849, **29**, 227; 1854, **39**, 153; soll isomorph dem Brookit sein. Herr Wunder (Journ. f. pr. Chem. 1870 [2], **2**, 209) will ausserdem noch SnO_2 in einer Perle von Borax und Phosphorsalz in tetragonalen Gestalten des Anatases erhalten haben.

TiO_2: tetragonal — Rutil[1]), tetragonal — Anatas[2]), rhombisch — Brookit (Arkansit)[3]), rhombisch — Edisonit[4]).

[1]) Haüy, Journ. des mines an IV (1796), **3**, Nr. XV, 28. — [2]) Haüy, Traité 1801, **3**, 129. — [3]) Lévy, Ann. of phil. 1825 [2], **9**, 140. Shepard, Amer. Journ. sc. 1846 [2], **2**, 250 (Arkansit). — [4]) Des Cloizeaux, Bull. Soc. franç. de Min. 1886, **9**, 184. Hidden, Amer. Journ. sc. 1888 [3], **36**, 272 („Edisonit"). Herr Hautefeuille erhielt künstlich den Anatas bei 860°, den Brookit bei einer zwischen 860° und 1000° liegenden und den Rutil bei einer noch höheren Temperatur (Ann. chim. phys. 1865 [4], **4**, 129). Es ist daher wohl berechtigt, wenn Herr Lehmann (Mol.-Phys. 1888, **1**, 215) das Titandioxyd unter den monotropen Körpern aufführt.

ZrO_2: tetragonal[1]), hexagonal[2]).

[1]) A. E. Nordenskiöld, Pogg. Ann. 1861, **114**, 625. — [2]) Michel-Lévy u. Bourgeois, Compt. rend. 1882, **94**, 812. Auch von ZrO_2 giebt Herr Wunder (Journ. f. pr. Chem. 1870 [2], **2**, 211) an, Krystalle erhalten zu haben, die theils tetragonal, dem Anatas entsprechend sind, theils Gestalten zeigen, die, entweder monoklin oder rhombisch, denjenigen des Brookits entsprechen.

MnO_2: rhombisch — α-Polianit[1]), tetragonal — β-Polianit[2]).

[1]) Haidinger, Pogg. Ann. 1828, **14**, 204, „Pyrolusit". Breithaupt, ibid. 1844, **61**, 187, „Polianit". — [2]) E. S. Dana und S. L. Penfield, Amer. Journ. sc. 1888 [3], **35**, 243 und Zeitschr. f. Kryst. 1888, **14**, 166.

PbO: tetragonal — roth (Pb_3O_3)[1]), rhombisch — gelb (Pb_6O_6)[2]).

[1]) Geuther, Ann. Chem. Pharm. 1883, **219**, 56. Luedecke, ibid. und Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 82. An letzter Stelle soll es, S. 83, statt: „Der Gehalt an Bleioxyd etc." heissen: „. . . an Bleisuperoxyd." — [2]) Mitscherlich, Abh. Berl. Akad. 1840, 11. A. E. Nordenskiöld, Pogg. Ann. 1861, **114**, 619. Von manchen Mineralogen wird auch für CuO eine Dimorphie, ja gar eine Trimorphie angenommen: monoklin — Melaconit (Maskelyne, Rep. Brit. Assoc. 1865, 33), triklin — Tenorit (Kalkowsky, Zeitschr. f. Kryst. 1879, **3**, 279). Mit dem Melaconit dürften die in dem Röstofen der Muldener Hütte vorgekommenen, durch Jentsch (Pogg. Ann. 1859, **107**, 647) beschriebenen Krystalle zu vereinigen sein. Ob aber noch eine reguläre Modification des CuO anzunehmen ist (Becquerel, Ann. chim. phys. 1832, **51**, 102; Dana, Syst. of Min. 1869, 137), muss dahin gestellt bleiben. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass Tenorit und Melaconit identisch sind.

Fe_2O_3: hexagonal-rhomboëdrisch — Hämatit, Eisenglanz[1]), regulär — Martit[2]), rhombisch (?) — Rafisiderit[3]).

[1]) Romé de l'Isle, Essai 1772, 359. Die erste Beschreibung rührt von Nic. Steno her. — [2]) Haidinger, Pogg. Ann. 1827, **11**, 188. Breithaupt, Schweigg. Journ. 1828, **54**, 158. v. Kobell, ibid. 1831, **62**, 196. Rammelsberg, Pogg. Ann. 1858, **104**, 541 ff. — [3]) Eug. Scacchi, Rendic. Accad. Napoli 1887 (Marzo — Aprile), p. 5 des Sonderabdruckes; Arch. Scacchi, Regione vulc. fluorif. Mem. com. Geol. 1890, **4**, p. 33 des Sonderabdruckes. Den Namen „Rafisiderite" schlug der letztgenannte Autor in einer „Il vulcanetto di Puccianello" betitelten Arbeit vor (Atti Acc. Nap. 1888 [2], 3, Nr. VII), welche mir leider nicht zugegangen ist.

P_2SiO_7 ($=P_2O_5 . SiO_2$): α-hexagonal, β-hexagonal, regulär, monoklin[1]).

[1]) Hautefeuille u. Margottet, Compt. rend. 1883, **96**, 1052; 1884, **99**, 789. Die vier Modificationen entstehen beziehungsweise bei 300°, 360°, 700 bis 800°, 800 bis 1000°.

Oxychloride:

$PbCu(OH)_2Cl_2$: regulär — Percylith [1]), tetragonal [2]).

[1]) Brooke, Philos. Mag. 1850 [3], **36**, 131. — [2]) Ch. Friedel, Bull. soc. fr. de Minér. 1892, **15**, 96.

$3[PbCu(OH)_2Cl_2].AgCl$: regulär — α-Boleït [1]), tetragonal — β-Boleït [2]).

[1]) u. [2]) Er. Mallard et Cumenge, Bull. soc. fr. de Min. 1891, **14**, 283.

Sauerstoffsalze:

$NaClO_3$: regulär-tetartoëdrisch [1]), hexagonal-rhomboëdrisch [2]).

[1]) Marbach, Pogg. Ann. 1854, **91**, 482; 1855, **94**, 412; 1856, **99**, 451. Rammelsberg, ibid. 1853, **90**, 15. — [2]) Mallard, Bull. soc. min. de Fr. 1884, **7**, 349.

$NaBrO_3$: regulär-tetartoëdrisch [1]), hexagonal-rhomboëdrisch [2]).

[1]) Marbach, vergl. bei $NaClO_3$. Rammelsberg, Pogg. Ann. 1841, **52**, 85. — [2]) Mallard, Bull. soc. min. de Fr. 1884, **7**, 352.

$AgClO_3$: regulär [1]), tetragonal [2]).

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 383. — [2]) Wächter, Journ. f. pr. Chem. 1843, **30**, 331. Marignac, Mém. soc. phys. hist. nat. Genève 1855, **14**, 1ère part. 256.

$Pb_2Cl_2O_9 . 2H_2O$: α-monoklin, β-monoklin [1]), rhombisch [2]).

[1]) Marignac, Mém. soc. phys. hist. nat. Genève 1855, **14**, 1ère part. 263 bis 267. — [2]) Rammelsberg, Krystall.-phys. Chem. 1881, **1**, 318.

HKJ_2O_6: α-monoklin [1]), rhombisch [2]), β-monoklin [3]).

[1]) Rammelsberg, Kryst. Chem. 1855, 145, irrthümlich als KJ_2O_{11} angegeben und später (Suppl. 1857, 67) zu $2KJ_2O_{11} . 3HO$ umgestaltet. Schabus, Best. d. Krystallgest., Wien 1855, 94. — [2]) Schabus, ibid. 36. — [3]) Marignac, Ann. des mines 1856 [5], **9**, 35.

$LiNO_3$: hexagonal-rhomboëdrisch [1]), rhombisch [2]), regulär [3]).

[1]) Des Cloizeaux, Ann. d. mines 1857 [5], **11**, 305. — [2]) Kremers, Pogg. Ann. 1854, **92**, 520. — [3]) Frankenheim, ibid. 1854, **93**, 23.

NH_4NO_3: α-rhombisch [1]), β-rhombisch [2]), hexagonal-rhomboëdrisch [3]), regulär [4]).

[1]) Romé de l'Isle, 1783, **1**, 358. Frankenheim, Pogg. Ann. 1854, **93**, 17. — [2]), [3]) u. [4]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 106 u. 460. Die rhomboëdrische Modification hält Herr Lehmann für vielleicht tetragonal (l. c., p. 460 und Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 323).

KNO_3: rhombisch — Salpeter [1]), hexagonal-rhomboëdrisch [2]).

[1]) Domenico Guglielmini 1702. Romé de l'Isle, 1783, **1**, 351. — [2]) Frankenheim, Pogg. Ann. 1837, **40**, 447. Ueber Umwandlung vergl. E. Mallard, Bull. soc. minér. de Fr. 1882, **5**, 226.

$AgNO_3$: rhombisch [1]), hexagonal-rhomboëdrisch [2]).

[1]) Brooke, Ann. of philos. 1824, **23**, 162. — [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 110; 1885, **10**, 323 (hemimorph).

$Pb(NO_3)_2$: regulär-tetartoëdrisch [1]), monoklin [2]).

[1]) L. Wulff, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 126. — [2]) J. Morel, Bull. Soc. franç. de minér. 1886, **9**, 298; eingehender ibid. 1890, **13**, 337.

$Cu_2(OH)_3NO_3$: rhombisch — Gerhardtit [1]), monoklin [2]).

[1]) Wells u. Penfield, Amer. Journ. sc. 1885 [3], **30**, 50. L. Bourgeois, Bull. soc. franç. de minér. 1890, **13**, 66 ff. (künstlich). L. Michel, ibid. 1890, **13**, 139 (künstlich). — [2]) Wells u. Penfield, l. c. (künstlich).

K_2SO_4: rhombisch [1]), hexagonal [2]).

[1]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 1830, **18**, 168. — [2]) Mitscherlich, ibid. 1843, **58**, 468. Mallard, Bull. soc. minér. de Fr. 1882, **5**, 219. Herr Retgers (Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 40) bezweifelt die Existenz der hexagonalen Modification.

$HKSO_4$: rhombisch [1]), monoklin [2]) — Misenit (?).

[1]) Marignac, Mém. Soc. phys. hist. nat., Genève 1855, **14**, 1ère part. 229; auch Ann. des mines 1855 [5], **9**, 6. — [2]) Wyrouboff, Bull. soc. minér. de Fr. 1884, **7**, 5. Verfasser meint, der Misenit könnte dieser monoklinen Modification entsprechen. Auch Herr Groth (Tab. Uebers. etc., 3. Aufl. 1889, 58) schliesst sich dieser Ansicht an.

$LiNH_4 . SO_4$: α-rhombisch [1]), β-rhombisch [2]).

[1]) u. [2]) A. Scacchi, Atti R. Accad. Napoli 1868, **3**, Sonderabzug p. 78 bis 80. Wyrouboff, Bull. soc. minér. de Fr. 1880, **3**, 199 und ibid. 1882, **5**, 36 und 38.

Neuerdings glaubte Herr Lacroix (Compt. rend. 1889, **108**, 1126), eine zweite monokline Modification des $BaSO_4$ gefunden zu haben — die rhombische, den Baryt, kannte schon Romé de l'Isle (1783, **1**, 577 bis 623) — und benannte sie Michel-Lévyt. Herr E. S. Dana hat indessen nachgewiesen, dass dieses vermeintlich neue Mineral Baryt sei (vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1890, **17**, 393). Zu demselben Ergebniss gelangte auch Herr M. Bauer, N. Jahrb. Min. 1891, **1**, 250. Im Jahre 1877 gab Herr O. Lehmann an (Zeitschr. f. Kryst. **1**, 490), dass beim Verdampfen der Lösung von $BaSO_4$ in Schwefelsäure sich zunächst Krystalle der gewöhnlichen rhombischen Gestalt bilden, dann, „beim allmählichen Wasseranziehen der Lösung" — tetragonale Krystalle. Sind letztere ebenfalls $BaSO_4$? — Nach Herrn Vernadsky giebt es indessen doch eine zweite und zwar ebenfalls rhombische Modification sowohl von $BaSO_4$ als auch von $SrSO_4$, welche bei 1200° aus dem Schwerspath bezw. Cölestin entsteht (Gelehrt. Anz. Univ. Moskau, naturwiss. Abth. 1891, Heft 9, Sonderabdr. Russisch). Die vermeintliche Dimorphie des $PbSO_4$ ist mehr als zweifelhaft. Die von Breithaupt (B. H. Ztg. 1865, **24**, 320 und 1866, **25**, 194) aufgestellte monokline Abänderung „Sardinian" dürfte nichts Anderes, als ein falsch gedeuteter Anglesit sein.

$(NH_4)_2SeO_4$: rhombisch [1]), monoklin [2]).

[1]) v. Lang, Sitzungsber. Wien. Akad. 1862, **45**, Abth. 2, 109. — [2]) Topsöe, ibid. 1872, **66**, Abth. 2, 14. Herr Retgers (Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 36) leugnet diese Dimorphie, da er immer nur monokline Krystalle erhalten hat.

K_2CrO_4: rhombisch [1]) — Tarapacait [2]), hexagonal [3]).

[1]) Brooke, Ann. of philos. 1823, **22**, 120. Mitscherlich, Pogg. Ann. 1830, **18**, 168. — [2]) Raimondi, Minéraux du Pérou, Paris 1878, 270, 274 bis 278. — [3]) Erhalten aus einer Lösung von Natriumcarbonat: Des Cloizeaux nach de Senarmont, Ann. des mines 1858 [5], **14**, 347. Spätere Beobachter, wie Herr Wyrouboff und Herr Baumhauer, erwähnen die hexagonale Modification nicht. Nach Herrn Retgers (Zeitschr. f. phys. Chemie 1891, **8**, 40) liegt keine Dimorphie vor. Das hexagonale Salz hält er für $K_3Na(CrO_4)_2$. Nach Herrn Haushofer (Mikrosk. Reactionen, Braunschweig 1885, 29) hat $PbCrO_4$ ausser der monoklinen noch eine rhombische Modification. Von Einigen wird $FeWO_4$ als dimorph betrachtet: monoklin — Ferberit, Wolframit; tetragonal — Reinit. Es dürfte indessen der Reinit (vergl. K. v. Fritsch, Zeitschr. ges. Naturw. 1878 [3], **3**, 864. Lüdecke, N. Jahrb. Min. 1879, 286) als eine Pseudomorphose nach Scheelit ($CaWO_4$) aufzufassen sein, wie es Websky (mündl. Mitth.) that und auch Herr E. S. Dana (3d Append. to the 5th edit. of Dana's Miner. 1882, 102) vermuthet.

$Rb_2Cr_2O_7$: triklin [1]), monoklin [2]).

[1]) u. [2]) Wyrouboff, Bull. soc. min. de Fr. 1881, **4**, 120.

$Rb_2Cr_3O_{10}$: rhombisch [1]), hexagonal [2]).

[1]) u. [2]) Wyrouboff, Bull. soc. min. de Fr. 1881, **4**, 120.

$(NH_4)_2Cr_3O_{10}$: rhombisch [1]), hexagonal [2]).

[1]) u. [2]) Wyrouboff, Bull. soc. min. de Fr. 1880, **3**, 136.

$MnSO_4 . 4 H_2O$: monoklin [1]), rhombisch [2]).

[1]) de Senarmont, Rammelsberg's Kryst. Chem. Suppl. 1857, 40. Marignac, Mém soc. phys. hist. nat., Genève 1855, **14**, 1ère part. 234. — [2]) Rammelsberg, Kryst. Chem. 1855, 92.

$FeSO_4 . 4 H_2O$: monoklin [1]), rhombisch [2]).

[1]) Marignac, Ann. des mines 1856 [5], **9**, 11. — [2]) Rammelsberg, Kryst. Chem. 1855, 92.

$MgSO_4 . 6 H_2O$: monoklin [1]), tetragonal [2]).

[1]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 1827, **11**, 327. Derselbe, Lehrb. d. Chem. 1847, 4. Aufl., **2**, 152. Loewel, Ann. chim. phys. 1855 [3], **43**, 405. Marignac, Mém. soc. phys. hist. nat., Genève 1855, **14**, 1ère part. 237. — [2]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 1828, **12**, 144. Lecoq de Boisbaudran, Ann. chim. phys. 1869 [4], **18**, 260. Herr E. Wiedemann (Wied. Ann. 1882, **17**, 561) vermuthet noch eine von der monoklinen abweichende Modification. Ist es vielleicht die tetragonale, welche nach Herrn Lecoq de Boisbaudran für ihre Entstehung einer grösseren Concentration der Lösung bedarf?

$ZnSO_4 . 6 H_2O$: monoklin [1]), tetragonal [2]).

[1]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 1827, **11**, 327. Derselbe, Lehrbuch d. Chem. 1847, 4. Aufl., **2**, 406. Marignac, Mém. soc. phys. hist. nat. 1855, **14**, 1ère part. 244. Lecoq de Boisbaudran, Ann. chim. phys. 1869 [4], **18**, 263. — [2]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 1828, **12**, 144. Lecoq de Boisbaudran, l. c.

$NiSO_4 . 6 H_2O$: tetragonal [1]), monoklin [2]).

[1]) Mitscherlich (Pogg. Ann. 1828, **12**, 144) hatte dieses Salz analysirt, doch 7 H_2O darin angenommen („etwas weniger"). Marignac, Mém. soc. phys. hist. nat., Genève 1855, **14**, 1ère part. 239 bis 242. Verfasser führt an, dass Mitscherlich ursprünglich nicht von einer Dimorphie des Salzes mit „7 H_2O" gesprochen habe, sondern sich offenbar erst später durch die Deutung, welche von anderen Seiten seinen Worten gegeben wurde, zu dieser Ansicht hinreissen liess. Denn in seinem Lehrb. d. Chem. bezeichnet er das Salz mit 7 H_2O als dimorph. Mir liegt nur die 4. Aufl. des genannten Werkes vor, vom Jahre 1847. Darin betrachtet Mitscherlich das tetragonale Salz ganz richtig als mit 6 H_2O krystallisirend, **2**, 400. Herr Marignac hat offenbar im Jahre 1855 diese Auflage von 1847 noch nicht gekannt. Krystallographische Angaben bei Brooke, Ann. of philos. 1823, **22**, 437. Mitscherlich, l. c. Haidinger, Pogg. Ann. 1826, **6**, 191. — [2]) Marignac, l. c., 243; vergl. auch Mitscherlich, Pogg. Ann. 1827, **11**, 327. Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. 1868 [2], **9**, 191; Ann. chim. phys. 1869 [4], **18**, 267. Herr Lecoq de Boisbaudran äussert in Compt. rend. 1868, **66**, 497, Anm. 1 und Bull. soc. chim. 1868 [2], **9**, 192, Anm. 1 Herrn Rammelsberg gegenüber, der das monokline Salz anführt (Kryst. Chem. 1855, 101), dass derselbe den richtigen Grad der Hydration nicht gekannt habe und deutet somit an, dass die Priorität der Auffindung dieses monoklinen Salzes mit 6 H_2O ihm selbst zukomme. Er hat dabei nur die Messungen des Herrn Marignac, welche viel früheren Datums sind, als seine eigenen Angaben, übersehen.

$MgSO_4 . 7 H_2O$: rhombisch [1]) — Epsomit [2]), monoklin [3]).

[1]) Brooke, Ann. of philos. 1823, **22**, 40. — [2]) Mohs, Grundr. 1824, **2**, 59. — [3]) Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. 1867 [2], **8**, 6; Ann. chim. phys. 1869 [4], **18**, 260. Haidinger (Pogg. Ann. 1826, **6**, 191) hat vielleicht das Salz mit 6 H_2O in Händen gehabt? (vergl. auch Haidinger, ibid. 1827, **11**, 173 ff.). Loewel, Ann. chim. phys. 1855 [3], **43**, 408. H. Kopp giebt in Graham-Otto's 2. Aufl., 1863, **1**, 2. Abth., 121 noch eine, schon von Herrn Marignac (Ann. des mines 1857 [5], **12**, 50) angeführte, rhomboëdrische Modification an, doch dürfte diese sonst nirgends bestätigte Angabe auf einer irrigen Deutung der monoklinen Abänderung beruhen, was auch H. Kopp selbst nachträglich (Ann. Chem. Pharm. 1863, **125**, 369) annimmt.

$ZnSO_4 . 7 H_2O$: rhombisch [1]) — Goslarit [2]), monoklin [3]).

[1]) Brooke, Ann. of philos. 1823, **22**, 437. — [2]) Mohs, Grundr. 1824, **2**, 57. — [3]) Haidinger, Pogg. Ann. 1826, **6**, 191. Ob Verf. diese Modification oder das oben erwähnte Salz mit $6 H_2O$ vor sich gehabt hat, ist nicht zu ersehen. Vergl. auch Haidinger, ibid. 1827, **11**, 173 ff. Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. 1867 [2], **8**, 5; Ann. chim. phys. 1869 [4], **18**, 262.

$NiSO_4 . 7 H_2O$: rhombisch [1]) — Morenosit [2]), monoklin [3]).

[1]) Brooke, Ann. of. philos. 1823, **22**, 437. — [2]) D. A. Casares, 1849 (cit. nach Dana, Syst. of Min.). — [3]) Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. 1867 [2], **8**, 5; Ann. chim. phys. 1869 [4], **18**, 267. Wollaston (Ann. of philos. 1818, **11**, 286) giebt auch eine monokline Form eines Nickelsulfates an, ohne dass mit Sicherheit auf diese Verbindung mit $7 H_2O$ und nicht auf diejenige mit $6 H_2O$ geschlossen werden könnte.

$CoSO_4 . 7 H_2O$: monoklin [1]) — Bieberit [2]), rhombisch [3]).

[1]) Brooke, Ann. of philos. 1823, **22**, 120. — [2]) Mohs-Zippe, 1839, 624. — [3]) Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. 1867 [2], **8**, 5; Ann. chim. phys. 1869 [4], **18**, 256.

$FeSO_4 . 7 H_2O$: monoklin [1]) — Melanterit [2]), rhombisch [3]) — Tauriscit [4]).

[1]) Wollaston, Ann. of philos. 1818, **11**, 283. Brooke, ibid. 1823, **22**, 120. — [2]) Mohs, Grundr. 1824, **2**, 51. — [3]) Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. 1867 [2], **8**, 5; Ann. chim. phys. 1869 [4], **18**, 255. — [4]) Volger, N. Jahrb. Min. 1855, 152.

$MnSO_4 . 7 H_2O$: rhombisch [1]), monoklin [2]) — Mallardit [3]).

[1]) Rammelsberg, Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 423. — [2]) Mitscherlich, Lehrb. Chem., 4. Aufl. 1847, **2**, 251. — [3]) Carnot, Bull. soc. min. de France 1879, **2**, 117 und 168. Andere, ältere Angaben für [1]) und [2]) habe ich nicht ausfindig machen können.

$Ce_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$: rhombisch [1]), monoklin [2]).

[1]) Marignac, Arch. sc. phys. nat. 1848, **8**, 265; Ann. Chem. Pharm. 1848, **68**, 212. Marx, Schweigg. Journ. 1828, **52**, 481. — [2]) Rammelsberg, Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 437.

$(NH_4)_{10} W_{12} O_{41} . 11 H_2O$: rhombisch [1]), triklin [2]).

[1]) Kerndt, Journ. pr. Chem. 1847, **41**, 190. Schabus, Best. d. Krystallgest., Wien 1855, 38. — [2]) Marignac, Ann. chim. phys. 1863 [3], **69**, 28. Die Dimorphie dieses Salzes erwähnt schon Aug. Laurent, Ann. chim. phys. 1847 [3], **21**, 59. Vergl. auch Marignac, l. c. 24.

$K_2Ca(SO_4)_2 . H_2O$: rhombisch [1]), monoklin — Syngenit [2]), Kaluszit [3]).

[1]) Miller, Quart. Journ. chem. Soc. 1850, **3**, 348. Liebig, Kopp, Jahresb. 1850, 298. — [2]) v. Zepharovich, Wien. Akad. Sitzungsber. 1873, **67**, Abthl. 1, 128. — [3]) Rumpf, Tschermak's Min. Mitthl. 1872, **2**, 117.

$(NH_4)_2 Cr_2 O_7 . HgCl_2$: monoklin [1]), rhombisch [2]).

[1]) v. Zepharovich, Wien. Akad. Sitzungsber. 1860, **39**, 17. — [2]) Wyrouboff, Bull. soc. minér. de France 1880, **3**, 145. Vergl. Referat Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 631.

$H_2NaPO_4 . H_2O$: α-rhombisch [1]), β-rhombisch [2]).

[1]) Mitscherlich, Ann. chim. phys. 1821, **19**, 407 ff. — [2]) Derselbe, ibid. und A. Scacchi, Nuovo Cimento 1855, **1**, 174 und Pogg. Ann. 1860, **109**, 369.

$NaH_2AsO_4 . H_2O$: rhombisch [1]), monoklin [2]).

[1]) Mitscherlich, Ann. chim. phys. 1821, **19**, 407 ff. — [2]) Dufet, Bull. soc. min. de France 1887, **10**, 97 bis 99.

$FePO_4 . 2 H_2O$: rhombisch — Strengit [1]), monoklin [2]).

[1]) A. Nies, N. Jahrb. Min. 1877, 8. — [2]) de Schulten, Compt. rend. 1885, **100**, 1522.

$Na_3VO_4 . 10 H_2O$: regulär [1]), hexagonal [2]).

[1]) u. [2]) H. Baker, Journ. chem. soc., London 1885, **47**, 353.

$2 K_3V_5O_{14} . 9 H_2O$: α-monoklin [1]), β-monoklin [2]).

[1]) u. [2]) Fock, Zeitschr. f. Kryst. 1889, **17**, 2.

$H_4Mg_3V_{10}O_{30} . 26 H_2O$: α-triklin [1]), β-triklin [2]).

[1]) u. [2]) Sugiura u. Baker, Journ. chem. soc., London 1879, **35**, 713; Ann. Chem. Pharm. 1880, **202**, 250.

$Al_2B_2O_6$: hexagonal-pyramidal-hemiëdrisch — Jeremejewit [1]), rhombisch — Eichwaldit [2]).

[1]) u. [2]) Websky, Berl. Akad. Sitzungsber. 1883, 671 bis 684. Klein, ibid. 1890, 719 bis 726.

$Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$: regulär — α-Boracit [1]), rhombisch — β-Boracit [2]).

[1]) Lasius, „Kubischer Quarz", cit. nach v. Kobell's Gesch. d. Miner. 1864, 424. — [2]) Er. Mallard, Bull. soc. minér. de Fr. 1882, **5**, 216; 1883, **6**, 122 ff. C. Klein, N. Jahrb. Min. 1884, **1**, 235.

$(NH_4)HCO_3$: rhombisch [1]), monoklin [2]).

[1]) Miller, Pogg. Ann. 1831, **23**, 558, Anm. — [2]) Frankenheim, Pogg. Ann. 1854, **93**, 20. O. Lehmann, Molek.-Phys. 1888, **1**, 591; durch Versehen schlechtweg als „kohlensaures Ammoniak" bezeichnet.

$CaCO_3$: hexagonal-rhomboëdrisch — Calcit (Kalkspath) [1]), rhombisch — Aragonit [2]).

[1]) Erasmus Bartholin, citirt in v. Kobell's Gesch. d. Miner. 1864, 404. — [2]) Haüy, Traité 1801, **4**, 337; vergl. auch Romé de l'Isle, 1783, **1**, 517, „variété de spath calcaire en prismes solitaires et quelquefois croisés, dont les bouts tronqués sont striés du centre à la circonférence". Nach Herrn Wl. Vernadsky (Gelehrt. Anz. Univ. Moskau, naturwiss. Abth. 1891, Heft 9, Sonderabdruck 13. Russisch) ist $SrCO_3$ auch dimorph: der rhombische Strontianit geht bei 700° in eine hexagonale Modification über.

$MgCO_3$: hexagonal-rhomboëdrisch — Magnesit [1]), rhombisch [2]).

[1]) Mohs, Grundriss 1824, **2**, 113. Tschermak, Tschermak's Miner. u. petrogr. Mitth. 1881, **4**, 99 ff. und 538. — [2]) G. Rose, Pogg. Ann. 1837, **42**, 366.

Alstonit und Barytocalcit gehören nicht hierher. Während ersterer wechselnde Mengen von $CaCO_3$ und $BaCO_3$ zeigt, ist der Barytocalcit eine constante moleculare Verbindung beider Carbonate im Verhältniss 1 : 1. Vergl. A. Becker, Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 222.

$Pb_7O(SO_4)_2(CO_3)_4 . 2 H_2O$: monoklin — Leadhillit [1]), hexagonal — Susannit (auch durch Erwärmen des Leadhillits) [2]).

[1]) Haidinger, Trans. Roy. Soc. Edinb. 1824, **10**, 217. — [2]) Comte de Bournon, Cat. d. l. Coll. du Roy. 1817, 343. Mügge, N. Jahrb. Min. 1884, **1**, 63.

Al_2SiO_5: α-rhombisch — Andalusit [1]), β-rhombisch — Sillimanit [2]), triklin — Cyanit [3]).

[1]) Comte de Bournon, Journ. phys. 1789, 453. — [2]) Des Cloizeaux, Ann. des mines 1859 [5], **16**, 225. Früher wurde der Sillimanit irrthümlich für monoklin, bezw. triklin gehalten. — [3]) Haüy, Traité 1801, **3**, 221, „Disthène". Herr Groth (Tabell. Uebers., 2. Aufl. 1882, 76, 84, 85) sieht nur die beiden ersten Minerale als heteromorph, dagegen den Cyanit als mit ihnen chemisch isomer an. Ueber Umwandlung von Cyanit in Sillimanit vergl. Wl. Vernadsky, Bull. soc. fr. de Minér. 1889, **12**, 454. — In Betreff der bisher für dimorph angesehenen Verbindung $H_2Ca_4(Al, Fe)_6Si_6O_{26}$: rhombisch — Zoisit (Brooke, Ann. of philos. 1823, **21** = [2], **5**, 383), monoklin — Epidot (Weiss, Berl. Akad. Abh. 1818 — 1819) hat Herr Hintze (Handb. Min. **2**, 199, 1890) überzeugend dargethan, dass hier eine Dimorphie nicht vorliege, da der Eisengehalt ein zu abweichender ist.

$H_2(Mg, Fe)_{19} Si_8 O_{34} Fl_4$: rhombisch — Humit[1]), α-monoklin — Chondrodit[2]), β-monoklin — Klinohumit[3]).

[1]), [2]) u. [3]) E. S. Dana, Am. Journ. Sci. 1875 [3], **10**, 89; 1876 [3], **11**, 139. Des Cloizeaux, Philos. Mag. 1876 [5], **2**, 286; 1877 [5], **3**, 357. C. Klein, N. Jahrb. Min. 1876, 633. — Früher galten diese Minerale als eines und wurden bald für monoklin, bald für rhombisch gehalten. Auch als später drei „Typen" mit auf einander nicht zurückführbaren Axenverhältnissen unterschieden wurden, glaubte man sie für rhombisch halten zu müssen (A. Scacchi, G. vom Rath).

$Mn_3 Al_2 Si_3 O_{12}$: regulär — Mangangranat, Spessartin[1]), monoklin — Partschin[2]).

[1]) Romé de l'Isle, Essai 1772. Beudant, Traité 1832. — [2]) Haidinger, Ber. Mitth. Fr. Wiss. 1848, **3**, 440 u. Wien. Akad. Sitzungsb. 1854, **12**, 480. Vergl. auch Breithaupt, Charakt. 1832, 324.

$Bi_4(SiO_4)_3$: regulär — Eulytin (Kieselwismuth)[1]), monoklin — Agricolit[2]).

[1]) Breithaupt, Pogg. Ann. 1827, **9**, 275. — [2]) Frenzel, N. Jahrb. Min. 1873, 793 und 947.

$CaSiO_3$: α-monoklin — Wollastonit[1]), β-monoklin[2]), hexagonal[3]).

[1]) Haüy, Traité 1822, **2**, 438. Brooke, Philos. Mag. 1831, **10**, 190. — [2]) L. Bourgeois, Bull. soc. min. de Fr. 1882, **5**, 13. — [3]) J. H. L. Vogt, Stud. over Slagger. Bih. Svens. Vet. Akad. Handl. **9**, Nr. 1, Stockholm 1884, 86. Nach Herrn Dölter ist dieses letztere Silicat wahrscheinlich rhombisch (N. Jahrb. Min. 1886, **1**, 119 ff.). Herr Breñosa (Anal. soc. esp. de hist. nat. 1885, **14**, 122) giebt an, in einem natürlichen (?) Glase von la Pisona ein tetragonales, optisch negatives $Ca Si O_3$ gefunden zu haben, verwechselt es aber mit dem von Herrn Bourgeois dargestellten monoklinen, optisch positiven Salz und will es „Bourgeoisit" nennen. Ist nun das Silicat tri-, tetra- oder pentamorph?

$Na_2 Al_2 Si_3 O_{10} . 2 H_2O$: rhombisch — α-Natrolith[1]), monoklin — β-Natrolith[2]).

[1]) u. [2]) Brögger, Zeitschr. f. Kryst. 1890, **16** (Min. d. Syenitpegm. Gänge etc., 2. Thl., 598 bis 623). — [2]) G. Rose, Pogg. Ann. 1833, **28**, 424 (Mesotyp von Island). Die erste diesbezügliche Beobachtung scheint Haidinger gemacht zu haben (Rose, l. c. 427). Haüy betrachtete den N. als tetragonal; Gehlen und Fuchs als rhombisch. Aug. Laurent (Compt. rend. 1845, **20**, 361) meint, Rose hätte „prismes obliques non symétriques" beobachtet. Bei der confusen Bezeichnungsweise dieses Autors ist nicht zu ersehen, ob darunter nicht das trikline System gemeint ist, was irrig wäre. v. Lasaulx, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 335. Lüdecke, N. Jahrb. Min. 1881, 38. Nach Herrn O. Lüdecke (l. c.) sind auch Mesolith und Skolezit dimorph — monoklin und triklin, und der Galaktit als eine dritte, rhombische Modification des Mesoliths aufzufassen. Zeitschr. f. Naturwiss., Halle 1890, **63**, 42 bis 56.

$Na_2 Al_2 Si_4 O_{12} . 2 H_2O$: regulär — Analcim[1]), triklin — Eudnophit[2]).

[1]) Haüy, Traité 1801, **3**, 180. — [2]) Brögger, Zeitschr. f. Kryst. 1890, **16** (Min. d. Syenitpegm. Gänge etc. 2. Thl., 565). Darin auch die bezügliche Litteratur über die „optischen Anomalien" des Analcims. Der Eudnophit ist wohl ein durch Molecularumlagerung umgewandelter (paramorphosirter) Analcim.

Ob $Ca Al_2 Si_6 O_{18} . 5 H_2O$ als dimorph anzusehen und Herrn Grattarola's angeblich trikliner Oryzit (Atti soc. tosc. Pisa 1879, **4**, fasc. 2°) ein vom monoklinen Heulandit abweichendes Mineral sei, steht dahin.

$K Al (SiO_3)_2$: regulär — α-Leucit[1]), rhombisch — β-Leucit[2]).

[1]) Romé de l'Isle, 1783, **2**, 330. „Grenats d'un blanc cristallin, rejettés par les premières explosions du Vésuve et qui composent une partie de la Somma." Haüy, Traité 1801, **2**, 559. „Amphigène". — [2]) Weisbach, N. Jahrb. Min. 1880, **1**, 143. G. vom Rath hatte den

Leucit für tetragonal angesehen (Pogg. Ann. 1873, Ergbd. **6**, 198), während Herr Mallard ihn aus optischen Gründen für monoklin hielt (Ann. des mines 1876 [7], **10**, 79). Als optisch zweiaxig hatte ihn bereits Sir D. Brewster erkannt (Edinb. philos. Journ. 1821, 218). Die Herren Klein (Gött. Nachr. 1884, 129 und 421; N. Jahrb. Min. 1884, **2**, 49; ibid. 1885, Beilagebd. **3**, 522), Penfield (N. Jahrb. Min. 1884, **2**, 224) und Rosenbusch (N. Jahrb. Min. 1885, **2**, 59) zeigten, dass bei einer bestimmten Temperatur sich die eine Modification in die andere umwandelt.

$(K, Na)AlSi_3O_8$: monoklin — Orthoklas [1]), triklin — Mikroklin [2]).

[1]) Romé de l'Isle, 1783, **2**, 445 ff. Haüy, Traité 1801, **2**, 590 ff. — [2]) Des Cloizeaux, Ann. chim. phys. 1876 [5], **9**, 433.

$NaAlSi_3O_8$: monoklin — Natronorthoklas [1]), α-triklin — Albit [2]), β-triklin — Natronmikroklin [3]).

[1]) Förstner, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 547. Brögger, ibid. 1885, **10**, 502. — [2]) G. Rose, Gilb. Ann. 1823, **73**, 173 und 186. — [3]) Brögger, l. c.

Die Dimorphie der Alkalifeldspathe wird von manchen Autoren, wie Herrn Mallard (Ann. des mines. 1876 [7], **10**, 157), Herrn Michel-Lévy (Bull. soc. min. de Fr. 1879, **2**, 135), Herrn Brögger (Zeitschr. f. Kryst. 1890, **16**, 2. Thl., 524 ff.) und neuerdings auch Herrn Groth (Tabell. Uebers., 3. Aufl. 1889, 137) geleugnet und für die monoklinen Modificationen eine submikroskopische Zwillingsverwachsung trikliner Theilkrystalle angenommen. Herr Förstner (Zeitschr. f. Kryst. 1884, **9**, 333) und Herr J. Lehmann (Jahresber. Schles. Gesellsch. 1885, 11. Febr.) nehmen dagegen Dimorphie an und sprechen sich zu Gunsten von Molekularumlagerungen bei Veränderung der Temperatur aus.

$CaAl_2Si_2O_8$: triklin — Anorthit [1]), rhombisch — Barsowit [2]).

[1]) G. Rose, Gilb. Ann. 1823, **73**, 175 und 197. — [2]) Eigentlich Borsowit, nach dem Flüsschen Borsówka, Süd-Ural. G. Rose, Reise n. d. Ural 1842, **2**, 150 und 500. Herr Groth (Tabell. Uebers., 3. Aufl. 1889, 90, 95 und 112) betrachtet diese beiden Minerale nicht als heteromorph, sondern als chemisch isomer.

Obwohl die Plagioklase (Kalknatronfeldspathe) als Mischungen von Albit und Anorthit betrachtet werden müssen, ist es nicht zu leugnen, dass bei manchen derselben eine nahezu constante Zusammensetzung (chemische Gleichgewichtslage) zu Stande kommt. Es mag hier daher die Dimorphie einer dieser Mischungen hervorgehoben werden:

$(Na_2, Ca)Al_2Si_3O_{10}$: triklin — Labradorit [1]), regulär — Maskelynit [2]).

[1]) G. Rose, Gilb. Ann. 1823, **73**, 174 und 194. — [2]) Tschermak, Wien. Akad. Sitzungsber. 1872, **65**, 1. Abth., 127.

$HKCa_2Al_2Si_{12}O_{30}$: hexagonal — α-Milarit [1]), rhombisch — β-Milarit [2]).

[1]) Kenngott, N. Jahrb. Min. 1870, 81. — [2]) Tschermak, Tschermak's Min. Mitthl. 1877, **7**, 350. Mallard, Bull. soc. min. de Fr. 1882, **5**, 241.

$CaU_2Si_2O_{11} . 5H_2O$: α-rhombisch — Uranophan [1]), β-rhombisch — Uranotil [2]).

[1]) Websky, Zeitschr. geol. Ges. 1853, **5**, 427; 1859, **11**, 384. — [2]) Bořický, N. Jahrb. Min. 1870, 780.

$CaTiSiO_5$: monoklin — Titanit (Sphen) [1]), regulär [2]).

[1]) Haüy, Traité 1801, **3**, 114. — [2]) G. Rose, Pogg. Ann. 1835, **34**, 6, Anm. Der als dritte Abänderung öfter angeführte rhombische (oder tetragonale?) Guarinit gehört nicht hierher. Er enthält nach Herrn Mauro, in Neapel, keine Titansäure (mündl. Mitthl.). Eine eingehende quantitative Untersuchung ist noch nicht durchgeführt.

$RH_4Si_3ZrO_{11}$ ($R = Ca, Na_2$): hexagonal-rhomboëdrisch-tetartoëdrisch — α-Katapleït [1]), monoklin — β-Katapleït [2]).

[1]) Weibye, N. Jahrb. Min. 1849, 524 und 770, Anm.; Pogg. Ann. 1850, **79**, 300. Dauber, Pogg. Ann. 1854, **92**, 239. Brögger, Zeitschr. f. Kryst. 1890, **16**, 2. Thl., 434 ff. — [2]) Brögger, ibid.

$H_4Na_4SiW_{12}O_{42} . 18\,H_2O$: α-triklin [1]), β-triklin [2]).

[1]) u. [2]) de Marignac, Ann. chim. phys. 1864 [4], **3**, 28.

$FeTa_2O_6$: rhombisch — Tantalit [1]), tetragonal — Tapiolit [2]).

[1]) N. Nordenskiöld, Pogg. Ann. 1832, **26**, 488. Vergl. A. E. Nordenskiöld, Beskr. Finl. Min., 2. Aufl. 1863, 145 (Helsingfors). — [2]) A. E. Nordenskiöld, Pogg. Ann. 1864, **122**, 606.

Organische Verbindungen:

C_2Cl_6 — Perchloräthan; rhombisch [1]), triklin [2]), regulär [3]). Alle drei sind enantiotrope Modificationen.

[1]) Brooke, Ann. philos. 1824, **23**, 364. Laurent, Rev. scient. **9**, 33 (citirt nach Rammelsberg, Kryst.-phys. Chemie **2**, 235, 1882; die Abhandlung Laurent's habe ich nicht finden können; das Citat ist unvollständig). — [2]) und [3]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 584, auch Molek.-Phys. **1**, 178, 1888.

$[(CH_3)_2NH . HCl]_2PtCl_4$ — Dimethylaminplatinchlorid; α-rhombisch [1]), β-rhombisch [2]).

[1]) Lüdecke, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 325. — [2]) Hiortdahl, ibid. 1882, **6**, 463.

$2\,N(C_2H_5)_2H_2Cl . 5\,HgCl_2$ — Diäthylammonium-Quecksilberchlorid; α-monoklin [1]), β-monoklin (?) [2]).

[1]) u. [2]) H. Topsoë, Overs. o. d. K. D. vidensk. Selsk. Forh. 1882; auch Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 264.

$[Sn(C_2H_5)_3]_2SO_4$ — Schwefelsaures Zinntriäthyl; hexagonal (stabil) [1]), regulär (labil) [2]).

[1]) u. [2]) Hiortdahl, Zeitschr. f. Kryst. 1880 (1879), **4**, 290.

$CH_3.CBr_2.COOH$ — β-Dibrompropionsäure; α-monoklin (stabil, Schmelzp. 64^0) [1]), β-monoklin (labil, Schmelzp. 51^0) [2]).

[1]) u. [2]) v. Zepharovich, Wien. Akad. Sitzungsb. 1878, **77**, Abth. 2, 609. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 125. Herr Haushofer (ibid. 1882, **6**, 127) scheint einen anderen Körper in Händen gehabt zu haben.

$Na_6Cr_2(C_2O_4)_6 . 9\,H_2O$ — Oxalsaures Chromoxyd-Natrium; regulär-tetraëdrisch (roth) [1]), monoklin (blau) [2]).

[1]) Rammelsberg, Pogg. Ann. 1854, **93**, 51. — [2]) Schabus, Best. d. Krystallgest., Wien 1855, 129 und Rammelsberg, l. c. 52.

$CH_2(CO . NH_2)_2$ — Malonamid; tetragonal (labil) [1]), monoklin (stabil) [2]).

[1]) u. [2]) Keith, N. Jahrb. Min. 1889, Beilagebd. **6**, 179.

$H_2Sr(C_4H_4O_6)_2 . 4\,H_2O$ — Saures weinsaures Strontium, triklin [1]), monoklin [2]).

[1]) u. [2]) A. Scacchi, Atti Accad. Nap. 1863, **1**, (23 Sett. 1862) und 1863, **1**, Nr. 11 (12 magg. 1863).

$KC_4H_5O_6$ — Saures traubensaures Kalium; monoklin [1]), triklin [2]).

[1]) A. Scacchi, Atti Accad. Nap. 1864, **2** und ibid. 1884 [2], **1**. — [2]) Wyrouboff, Bull. soc. min. de Fr. 1883, **6**, 315.

$NaC_4H_5O_6 . H_2O$ — Saures traubensaures Natrium; rhombisch [1]), triklin [2]).

[1]) u. [2]) A. Scacchi, Mem. R. Accad. Torino 1862 [2], **21**. „Sulla poliedria etc.", p. 81 des Sonderabdrucks. Herr Rammelsberg (Kryst.-phys. Chem. **2** (1882) 106) giebt irrthümlich an, dass die eine (rhombische) Form monoklin sei.

$NH_4 . C_4H_5O_6$ — Saures traubensaures Ammonium; monoklin [1]), triklin [2]).

[1]) A. Scacchi, Atti Accad. Nap. 1865, **2** und ibid. 1884 [2], **1** (8 marzo 1884). — [2]) Wyrouboff, Bull. soc. min. de Fr. 1883, **6**, 312.

$Li_2C_4H_4O_6 . 2H_2O$ — Traubensaures Lithium; triklin [1]), monoklin [2]).

[1]) u. [2]) A. Scacchi, Atti Accad. Nap. 1867, **3**.

$Tl_2C_4H_4O_6$ — Traubensaures Thallium; α-monoklin [1]), β-monoklin [2]).

[1]) u. [2]) Des Cloizeaux (Lamy u. Des Cloizeaux), Ann. chim. phys. 1869 [4], **17**, 346 und 349.

$C_6H_{12}O_6$ — Traubenzucker; monoklin [1]), triklin [2]).

[1]) Becke, Tschermak's Min. und petr. Mitthl. 1879, **2**, 184. — [2]) Brezina, Journ. f. pr. Chem. 1880 [2], **21**, 248.

$C_{26}H_{43}Br_2 . O . C_2H_3O$ — Bromcholesterylacetat; monoklin (Schmelzp. 118°) [1]), triklin (Schmelzp. 115,8°) [2]).

[1]) u. [2]) v. Zepharovich, Zeitschr. f. Kryst. 1889, **15**, 225. Die Formel ist dem Werke von Herrn Beilstein entnommen. Der Darsteller, Herr Reinitzer (Wien. Akad. Sitzungsb. 1888, **97**, Abth. 1, 167 ff.) zieht die Formel $C_{27}H_{45}Br_2 . O . C_2H_3O$ vor.

$(C_6H_5)_2C . CH = CC_6H_5 . NCH_3 . CO$ — Methyltriphenylpyrrolon; triklin, hexagonal-rhomboëdrisch.

Tutton, Zeitschr. f. Kryst. 1891, **18**, 554.

$(C_6H_5)_2C . CH = CC_6H_5 . NC_2H_5 . CO$ — Aethyltriphenylpyrrolon; triklin, monoklin.

Tutton, Zeitschr. f. Kryst. 1891, **18**, 560.

$(C_6H_5)_2C . CH = CC_6H_5 . NC_3H_7 . CO$ — Propyltriphenylpyrrolon; monoklin, rhombisch.

Tutton, Zeitschr. f. Kryst. 1891, **18**, 568.

$(C_6H_5)_3CH.$ — Triphenylmethan; α-rhombisch-hemimorph (stabil) [1]), β-rhombisch (labil) [2]).

[1]) Hintze, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **9**, 546. Calderon u. Beckenkamp, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 478. O. Lehmann. ibid. 472 und Molek.-Phys. 1888, **1**, 202, 403 und 600. — [2]) Groth, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 478. Lehmann, l. c.

$(C_6H_5)_3CH . NH_2C_6H_5$ (?) — Triphenylmethan-Anilin; monoklin [1]), hexagonal-rhomboëdrisch [2]).

[1]) u. [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 475 und Molek.-Phys. 1889, **2**, 541. Sie enthalten wahrscheinlich das Anilin als „Krystallanilin“.

$(C_6H_5)_2C_{10}H_7 . CH$ — Diphenylnaphtylmethan; α-monoklin (stabil) [1]), β-monoklin (labil) [2]).

[1]) u. [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 611 und Molek.-Phys. 1889, **2**, 541.

$C_{13}H_8Br_2$ — Dibromfluoren; α-monoklin (Schmelzp. 162 bis 163°) [1]), β-monoklin (Schmelzp. 166 bis 167°) [2]).

[1]) u. [2]) Arzruni, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 624. Herr O. Lehmann (ibid. 626) fand noch zwei weitere Modificationen, γ und δ, deren Krystallsystem indessen nicht bestimmt worden ist.

$C_6H_3Cl(NO_2)_2$ (1, 3, 4) — Dinitrometachlorbenzol; α-monoklin (Schmelzpunkt 36,3°) [1]), β-monoklin (Schmelzp. 37,1°) [2]), rhombisch (Schmelzpunkt 38,8°) [3]).

[1]), [2]) u. [3]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1879, **3**, 384.

$C_6H_3Cl(NO_2)_2$ (1, 2, 4) — Dinitroparachlorbenzol; rhombisch (Schmelzpunkt 50°)[1]), rhombisch-sphenoïdisch (Schmelzp. 43°)[2]).

[1]) u. [2]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 590.

$C_6H_4 . CH_3 . NH . C_2H_3O$ (1, 4) — Acettoluidin (para), rhombisch (Schmelzpunkt 148 bis 149°)[1]), monoklin (Schmelzp. 148 bis 149°)[2]).

[1]) u. [2]) Panebianco, Gazz. chim. ital. 1878, **8**, 426 (vergl. auch Zeitschr. f. Kryst. 1879, **3**, 435).

$(CH_3 . C_6H_3 . NO_2 . NH_2)_2SO_4$ — Sulfat des Nitroorthotoluidins; α-rhombisch[1]), β-rhombisch[2]).

[1]) u. [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 436 und Mol.-Phys. **1**, 403, 1888; **2**, 543, 1889.

$C_8H_9 . NH_2 . HCl$ — Salzsaures α-Metaxylidin; α-monoklin[1]), β-monoklin[2]).

[1]) u. [2]) Arzruni, Zeitschr. f. Kryst. 1879, **3**, 216.

$C_6H_4(NH_2)_2$ — Paraphenylendiamin; monoklin (labil)[1]), rhombisch (stabil)[2]) — Enantiotropie.

[1]) u. [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 585.

$C_6H_3(NH_2)_2 . SO_2OH$ — Metadiamidosulfibenzol; monoklin[1]), triklin[2]).

[1]) u. [2]) Levin, Inaug.-Diss., Göttingen 1880. (Vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1883, **7**, 521.)

$(C_6H_5 . CH_2 . CHCN)_2NH$ — Phenylimidopropionitril; α-monoklin (Schmelzpunkt 108 bis 109°)[1]), β-monoklin (Schmelzp. 105 bis 106°)[2]).

[1]) u. [2]) Haushofer, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 386. Verfasser bemerkt, dass Gemische beider Modificationen von unbekanntem Verhältnisse Schmelzp. 86 bis 87° zeigen.

$C_6H_5 . CH . [C_6H_4N . (CH_3)_2]_2$ — Tetramethyldiamidotriphenylmethan; α-triklin[1]), β-triklin[2]).

[1]) u. [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 609 und Mol.-Phys. **2**, 541, 1889. Ausserdem wurde eine dritte Modification beobachtet, deren Krystallsystem nicht bestimmt werden konnte.

$C_6H_4 . N_2(C . C_6H_5) . (C_3H_5)_2 . OH$ — Diallylanhydrobenzdiamidobenzoylhydroxyd; α-monoklin[1]), β-monoklin[2]).

[1]) u. [2]) F. Rinne, Inaug.-Diss., Göttingen 1883 (vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1884, **9**, 612). Schmelzp. beider Modificationen 62 bis 63°.

$NO . COC_6H_5 . H . C_2H_5$ — Aethylbenzhydroxamsäure; α-monoklin (Schmelzpunkt 53,5°, specif. Gew. = 1,207 bis 1,210)[1]), β-monoklin (Schmelzpunkt 67,5 bis 68°, specif. Gew. = 1,184 bis 1,187)[2]).

[1]) u. [2]) Tenne, Inaug.-Diss., Göttingen 1878 (vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 329).

$NO(CO . C_6H_5)_2C_2H_5$ — Dibenzhydroxamsäureäthylester; rhombisch (Schmelzp. 58°, specif. Gew. = 1,2433)[1]), triklin (Schmelzp. 63°, specif. Gew. = 1,2395)[2]).

[1]) u. [2]) Tenne, l. c. (vergl. Zeitschr. f. Kryst., l. c. 327).

$N(C_7H_5O)_3 . O$ — Tribenzhydroxylamin; α-monoklin (Schmelzp. 100°)[1]), β-monoklin (Schmelzp. 112°)[2]), γ-monoklin (Schmelzp. 141°)[3]).

[1]), [2]) u. [3]) Klein und Trechmann, Ann. Chem. Pharm. 1877, **186**, 104. Vergl. auch ibid. **166**, 181 (nicht **161**, wie Herr Klein selbst citirt). Herr O. Lehmann (Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 628) fand noch eine vierte Modification.

$N . C_8H_7O_2 . C_7H_5O . C_8H_7O_2 . O$ — Anisbenzanishydroxylamin; α-monoklin (Schmelzp. 148 bis 149°)[1]), β-monoklin (Schmelzp. 152 bis 153°)[2]).

[1]) u. [2]) Klein und Trechmann, l. c. 91.

$N . C_7H_5O . C_8H_7O_2 . C_7H_5O . O$ — Benzanisbenzhydroxylamin; monoklin (Schmelzp. 110°)[1]), triklin (Schmelzp. 113 bis 114°)[2]), rhombisch (Schmelzp. 124 bis 125°)[3]).

[1]), [2]) u. [3]) Klein und Trechmann, l. c. 76.

$N . C_7H_5O . (C_8H_7O_2)_2 . O$ — Benzdianishydroxylamin; α-triklin (Schmelzpunkt 137,5 bis 138°)[1]), β-triklin (Schmelzp. 137,5 bis 138,5°)[2]).

[1]) u. [2]) Klein und Trechmann, l. c. 98. Zeitschr. f. Kryst. 1878, 2, 627.

$NaOSO_2 . C_6H_4 . CH_3 . H_2O$ — o-Toluolsulfonsaures Natrium; rhombisch[1]), monoklin[2]).

[1]) u. [2]) Mats Weibull, Zeitschr. f. Kryst. 1889, 15, 250.

$C_6H_4 . OH . NO_2\,(1,4)$ — Paranitrophenol; α-monoklin (labil)[1]), β-monoklin (stabil)[2]). Monotropie.

[1]) u. [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 45 und 127; vergl. auch Fritzsche, Journ. pr. Chem. 1857, 75, 257. Kokscharow, Bull. phys. math. Petersburg 1858, 17.

$CH_3 . C_6H_3 . NH_2 . OH$ — Amidokresol; α-rhombisch (labil)[1]), β-rhombisch (stabil)[2]). Enantiotropie.

[1]) u. [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1884, 8, 434; vergl. auch Mol.-Phys. 2, 543, 1889.

$C_6H_4(OH)_2\,(1,3)$ — Resorcin; α-rhombisch (labil)[1]), β-rhombisch-hemimorph (stabil)[2]). Monotropie.

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 57; Mol.-Phys. 1, 298, 1888; 2, 542, 1889. — [2]) Calderon, in Groth's Phys. Krystallogr., 2. Aufl., 464, 1885. Groth, Phys. Krystallogr. 1876, 426. O. Lehmann, l. c.

$C_6H_4(OH)_2\,(1,4)$ — Hydrochinon; monoklin (labil, Schmelzp. 169°)[1]), hexagonal (stabil, Schmelzp. etwas unter 170°)[2]).

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 44. — [2]) Groth, Phys. Krystallogr. 1876, 289. O. Lehmann, l. c.

$C_6H_4 . NO_2 . COOH\,(1,3)$ — Metanitrobenzoësäure; α-monoklin[1]), β-monoklin[2]), γ-monoklin[3]).

[1]) u. [2]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 57. — [3]) Bücking, ibid. 1877, 1, 391. Haushofer, ibid. 505. Bodewig, l. c. Schmelzpunkt für alle drei 141 bis 142°.

$CH_3 . O . C_6H_4 . C_3H_3O_2$ — Methylorthoxyphenylacrylsäure; α-monoklin[1]), β-monoklin[2]).

[1]) u. [2]) Fletcher, Journ. chem. Soc. 1881, 38, 448. Vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1885, 10, 615.

$CH_3 . O . C_6H_4 . C_4H_5O_2$ — Methylorthoxyphenylcrotonsäure; α-monoklin (Schmelzp. 118°)[1]), β-monoklin (Schmelzp. 107°)[2]).

[1]) u. [2]) Fletcher, Journ. chem. Soc. 1881, 38, 448. Vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1885, 10, 616.

$C_6(CO_2 . C_2H_5)_2H_2(NH_2)_2$ — p-Diamidoterephtalsäurediäthylester; hexagonal-rhomboëdrisch (stabil)[1]), monoklin (labil)[2]).

[1]) u. [2]) Muthmann, Zeitschr. f. Kryst. 1889, 15, 64. Beide Modificationen schmelzen bei 166,5°.

$C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$ — Chinondihydroparadicarbonsäureester; rhombisch (stabil)[1]), triklin-weiss (labil)[2]), triklin-grün (labil)[3]).

[1]) Arzruni bei Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, 10, 3. — [2]) und [3]) O. Lehmann, ibid. und Molek.-Phys. 1, 74, 1888.

$C_6O_2(OH)_2(COO.C_2H_5)_2$ — Dioxychinonparadicarbonsäureester; monoklin (labil)[1], triklin (stabil)[2].

[1] u. [2] O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 1887, **1**, 53. Molek.-Phys. **1**, 212 und 473, 1888.

$(NH_4)_6C_{12}O_{12}.9H_2O$ — Mellithsaures Ammonium; α-rhombisch[1], β-rhombisch[2].

[1] u. [2] G. Rose, Pogg. Ann. 1826, **7**, 385.

$C_6(CO_2.C_2H_5)_4.(OH)_2$ — p-Dioxypyromellithsäuretetraäthylester; α-monoklin[1], β-monoklin[2].

[1] u. [2] Muthmann, Zeitschr. f. Kryst. 1889, **15**, 74. Verf. beschreibt noch zwei weitere Modificationen, von denen die eine aus der ersten entsteht und bei 133,2 bis 133,6° schmilzt, deren Krystallsystem aber nicht bestimmt wurde. Die vierte Modification, bei 128 bis 129° schmelzend, ist nach dem optischen Verhalten triklin.

$(C_6H_5)_2CO$ — Benzophenon; monoklin (labil, Schmelzp. 26 bis 26,5°)[1], rhombisch (stabil, Schmelzp. 48 bis 48,5°)[2].

[1] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 125. — [2] Handel, Ann. Chem. Pharm. 1865, **133**, 3. Wickel, Inaug.-Diss., Göttingen 1884, vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1886, **11**, 80. O. Lehmann, l. c.

$C_6H_5.CO.C_7H_7$ — Paratolylphenylketon; hexagonal-hemimorph (labil, Schmelzp. 55°)[1], monoklin (stabil, Schmelzp. 58 bis 59°)[2].

[1] u. [2] Bodewig, Pogg. Ann. 1876, **158**, 232. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 127.

$(C_{10}H_7)_2CO$ — αβ-Dinaphtylketon (Merz); α-rhombisch, β-rhombisch, monoklin.

Arzruni, unveröff. Beob.

$C_{10}H_{16}.2HJ$ — Dipentendihydrojodid; rhombisch (Schmelzp. 77°)[1], monoklin (Schmelzp. 78 bis 79°)[2].

[1] u. [2] Hintze, Zeitschr. f. Kryst. 1888, **13**, 323.

$C_9H_{12}O_6.H_2O$ — Oxykamphoronsäure; α-monoklin[1], β-monoklin[2].

[1] Ditscheiner, Wien. Akad. Sitzungsb. 1871, **64**, Abth. 2, 139. v. Zepharovich, ibid. 1876, **73**, Abth. 1, 19. — [2] v. Zepharovich, ibid.

$C_{15}H_{18}O_3$ — Metasantonin; rhombisch-sphenoïdisch-hemiëdrisch (Schmelzpunkt 160,5°)[1], monoklin (Schmelzp. 136°)[2].

[1] u. [2] Strüver, Zeitschr. f. Kryst. 1878, **2**, 592 bis 593.

$(C_8H_{13}NHCl)_2PtCl_4$ — Tropidinplatinchlorid; monoklin[1], rhombisch[2].

[1] u. [2] Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 566. Arzruni, bei Einhorn, Ber. chem. Gesellsch. 1890, **23**, 1342.

Ob für das saure schwefelsaure Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4.7H_2O$, zwei rhombische Modificationen anzunehmen sind, wie es Herr Th. Hiortdahl (Christiania Vidensk. Selsk. Forhandl. 1878, Nr. 12) andeutet, mag vorläufig dahingestellt bleiben.

$C_9H_6J.NCH_3Cl$ — Jodchinolinmethylchlorid; rhombisch (labil)[1], triklin (stabil)[2].

[1] u. [2] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 377 und Molek.-Phys. **1**, 599, 1888.

$C_{10}H_8NSO_3H$ — Chinaldinsulfosäure; α-monoklin[1], triklin[2], β-monoklin[3].

[1], [2] u. [3] Haushofer, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 393.

$Bi(C_6H_5)_3$ — Triphenylbismuthin; α-monoklin[1], β-monoklin[2].

[1] u. [2] Arzruni, bei Michaelis u. Marquardt, Ann. Chem. 1889, **251**, 323. O. Lehmann, Molek.-Phys. **1**, 209, 1888.

Zweiter Theil.

(Höchstens ist je eine der Modificationen krystallographisch genau untersucht.)

Elemente:

Sb, hexagonal-rhomboëdrisch, regulär (?).
O. Lehmann, Mol.-Phys. **1**, 217.

Zr, zwei krystallisirende Modificationen.
O. Lehmann, l. c. **1**, 592.

Pb, regulär, monoklin (?).
O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1889, **17**, 274.

Oxyde:

SO_3, α-Modification, Schmelzp. 48°; β-Modification, Schmelzp. 100°.
O. Lehmann, Mol.-Phys. **1**, 695.

MgO, regulär — Periklas und eine zweite optisch einaxige (hexagonale) Modification.
F. Rinne, Zeitschr. d. geol. Gesellsch. 1891, **43**, 231.

Fe_3O_4, zwei Modificationen vom specif. Gew. 4,86 bezw. 5 bis 5,09.
O. Lehmann, l. c. **1**, 214.

Haloïdverbindungen:

$ZnCl_2$, zwei Modificationen.
O. Lehmann, l. c. **1**, 213.

CdJ_2, zwei Modificationen; eine hexagonal.
O. Lehmann, l. c. **1**, 590.

$HgCl_2$, zwei Modificationen; eine rhombisch.
O. Lehmann, l. c. **1**, 591.

$HgBr_2$, wie $HgCl_2$.
O. Lehmann, l. c. **1**, 591.

$HgJ_2 . Cu_2J_2$, zwei Modificationen.
O. Lehmann, l. c. **1**, 168.

$HgJ_2 . Ag_2J_2$, wie $HgJ_2 . Cu_2J_2$.
O. Lehmann, l. c. **1**, 169.

$3 NaFl . AlFl_3$ — Kryolith. Zwei Modificationen, deren eine monoklin ist.
Mügge, Jahrb. wissensch. Anst. Hamburg f. 1883, 67; Baumhauer, Zeitschr. f. Kryst. 1886, **11**, 170. O. Lehmann, Mol.-Phys. **1**, 173.

Sauerstoffsalze:

$KClO_3$, zwei Modificationen; eine monoklin.
O. Lehmann, l. c. **1**, 215.

Na_2SO_4, zwei Modificationen; eine rhombisch — Thenardit.
O. Mügge, N. Jahrb. f. Min. 1884, **2**, 1.

$K_3Na(SO_4)_2$, drei (?) Modificationen; eine rhombisch.
O. Mügge, N. Jahrb. f. Min. 1884, **2**, 9. — Herr Mügge schreibt $K_2Na_2(SO_4)_2$.

$CuSO_4 . 5 H_2O$, zwei Modificationen; eine triklin.
O. Lehmann, l. c. **1**, 179.

$K_2Cr_2O_7$, zwei Modificationen; eine triklin.

O. Lehmann, l. c. **1**, 172.

$Na_2S_2O_3 . 5 H_2O$, zwei Modificationen; eine monoklin.

O. Lehmann, l. c. **1**, 213.

$HKCO_3$, rhombisch (?), monoklin.

O. Lehmann, l. c. **1**, 591. Verfasser sagt ungenau: „kohlensaures Kali" statt saures kohlensaures Kali. Vergl. Frankenheim, Pogg. Ann. 1854, **93**, 20.

Organische Verbindungen:

CBr_4 — Perbrommethan; zwei Modificationen, die eine regulär. Enantiotropie.

O. Lehmann, Mol.-Phys. **1**, 178.

$(CH_3)_4NCl$ — Tetramethylammoniumchlorid; tetragonal, monoklin (oder triklin ?).

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 338. Derselbe, Mol.-Phys. **1**, 539.

$C_2H_5NH_2 . HCl$ — Aethylaminchlorhydrat; zwei Modificationen; die eine tetragonal. Enantiotropie.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 329. Derselbe, Mol.-Phys. **1**, 177.

$C_2H_3ClO_2$ — Monochloressigsäure; zwei Modificationen; die labile schmilzt bei 52°, die stabile bei 62°. Monotropie.

O. Lehmann, l. c. **1**, 198.

$C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$ — Stearin; zwei Modificationen mit dem Schmelzpunkt 55° bezw. 71,6°. Monotropie.

O. Lehmann, l. c. **1**, 196.

$C_{26}H_{43} . O . C_2H_3O$ (oder $C_{27}H_{45} . O . C_2H_3O$) — Cholesterylacetat; drei Modificationen; davon die eine monoklin (Schmelzp. 114,5°) [1]), die beiden anderen nicht genau charakterisirt [2]); erste und zweite enantiotrop, dritte monotrop zu ihnen.

[1]) v. Zepharovich, Zeitschr. f. Kryst. 1889, **15**, 223. — [2]) O. Lehmann, Mol.-Phys. **2**, 587.

$C_{26}H_{43} . O . C_7H_5O$ (oder $C_{27}H_{45} . O . C_7H_5O$) — Cholesterylbenzoat; drei Modificationen, von denen eine tetragonal (Schmelzpunkt 146,6°) [1]); alle drei im Verhältniss der Monotropie zu einander stehend [2]).

[1]) v. Zepharovich, l. c. 227. — [2]) O. Lehmann, l. c. 592.

$C_{14}H_{12}Cl_2$ — Stilbendichlorid; drei monotrope Modificationen mit den Schmelzp. 190°, 90 bis 94° und etwa 4 bis 5° niedriger als der letztere.

O. Lehmann, Progr. Freiburg i. Br. 1877, 4; Mol.-Phys. **1**, 206 und 694.

$C_6H_4ClNO_2$ — Metachlornitrobenzol; rhombisch, stabil Schmelzp. 44°; labil Schmelzpunkt 23°. Monotropie.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 127; Mol.-Phys. **1**, 200.

$C_6HBr_4NO_2$ — Mononitrotetrabrombenzol; zwei Modificationen, bei 60° bezw. 96° schmelzend. Monotropie.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 126; Mol.-Phys. **1**, 198 und 693.

$C_6H_4(NO_2)_2$ (1, 3) — Metadinitrobenzol; stabil-rhombisch [1]), labil-? [2]).

[1]) Bodewig, Pogg. Ann. 1876, **158**, 241. — [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **6**, 55; Mol.-Phys. **1**, 203.

$C_6H_3Br(NO_2)_2$ (1, 2, 4) — Dinitrobrombenzol; zwei monotrope Modificationen (rhombisch? und monoklin?).

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. l. c. und Mol.-Phys. l. c.

$C_6H_5NH.C_2H_3O$ — Acetanilid; rhombisch, stabil, Schmelzp. 112 bis 113° [1]); monoklin?, labil [2]). Monotropie.

[1]) Bücking, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 304. — [2]) O. Lehmann, ibid. 1885, **10**, 9; Mol.-Phys. **1**, 199.

$C_7H_7.N.NO.C_6H_5$ — Benzylphenylnitrosamin; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 332; Mol.-Phys. **1**, 211, 298 und 600.

$[(CH_3)_2.N.C_6H_4]_2CH.C_6H_4.NH.CH_3$ — Pentamethylleukanilin; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 613; Mol.-Phys. **1**, 202.

$NC_8H_7O_2(C_7H_5O)_2O$ — Anisdibenzhydroxylamin; zwei Modificationen: monoklin, Schmelzp. 137 bis 137,5° [1]); die zweite nicht messbar, Schmelzp. 110° [2]).

[1]) u. [2]) Klein und Trechmann, Ann. Chem. Pharm. 1877, **186**, 86. — [2]) O. Lehmann, Mol.-Phys. **1**, 588.

$N(C_7H_5O)_2O.C_8H_7O_2$ — Dibenzanishydroxylamin; monoklin, Schmelzp. 110 bis 110,5° [1]); zweite Modification nicht messbar, Schmelzp. 109 bis 110° [2]).

[1]) u. [2]) Klein und Trechmann, l. c. 83. — [2]) O. Lehmann, l. c.

$C_{12}H_6.Br_2.(NH.C_7H_5O)_2$ — Dibenzoyldiamidodibromdiphenyl; zwei Modificationen mit den Schmelzp. 99° bezw. 195°, Monotropie.

O. Lehmann, l. c. **1**, 199.

$C_6H_5.NC.(NH.C_6H_5)_2$ — α-Triphenylguanidin; rhombisch, stabil, Schmelzp. 143° [1]); rhombisch?, labil [2]). Monotropie.

[1]) Grünling, Zeitschr. f. Kryst. 1883, **7**, 583. — [2]) O. Lehmann, ibid. 1885, **10**, 10 und Mol.-Phys. **1**, 199.

$C_6H_5.N_2.C_6H_3(NH_2)_2.HCl$ — Salzsaures Chrysoïdin; drei Modificationen, von denen eine labile — tetragonal.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 48; ibid. 1885, **10**, 330 und Mol.-Phys. **1**, 663.

$C_{10}H_6NH_2SO_3Na.4H_2O$ — α-Naphtylaminsulfonsaures Natrium; zwei Modificationen, eine labile und eine stabile.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 379 und Mol.-Phys. **1**, 599.

$C_6H_3.OH.CH_3NO_2$ (1, 2, 5) — Nitroorthokresol; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Mol.-Phys. **1**, 203.

$C_6H_3.OAg.CH_3.NO_2$ — Nitroorthokresol-Silber; zwei monotrope Modificationen, von denen die eine rhombisch (?).

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 434; Mol.-Phys. **2**, 543.

$C_6H.CH_3(NO_2)_3.OH$ — Trinitrometakresol; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 581; Mol.-Phys. **1**, 204.

$C_6H.(NO_2)_3(OH)_2$ — Styphninsäure; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 51; Mol.-Phys. 1, 202.

$C_6H(NO_2)_3.(OH)_2.2C_6H_5NH_2$(?) — Styphninsaures Anilin; zwei Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 53; Mol.-Phys. 1, 598.

$C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$ — Benzoïn; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Mol.-Phys. 1, 207.

$C_{14}H_{12}O_2.(C_2H_3O)_2$ — Isohydrobenzoïndiacetat; drei monotrope Modificationen; die stabile schmilzt bei 117 bis 118°, die eine labile bei 105 bis 106°, die zweite labile noch niedriger.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 126; Mol.-Phys. 1, 200.

$C_6H_5.CHOH.COOH$ — Mandelsäure; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 386; Mol.-Phys. 1, 207.

$C_6H_3.(OH)_2.COOH$ — Protocatechusäure; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, 10, 331; Mol.-Phys. 1, 73 und 214.

$C_6H_5.(CH)_2COOH$ — Zimmtsäure; monoklin (stabil) [1]; die zweite labil [2].

[1]) Arzruni, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 451. — [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, 10, 329; Mol.-Phys. 1, 208.

$C_6H_5.CH.C.CH_3.COOH$ — Phenylcrotonsäure; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 387; Mol.-Phys. 1, 207.

$C_6H_5(CH)_4.COOH$ — Cinnamenylacrylsäure; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 385; Mol.-Phys. 1, 208.

$C_6H_4(CO)_2O$ — Phtalsäureanhydrid; zwei monotrope Modificationen: rhombisch, stabil [1]), die zweite labil [2]).

[1]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1881, 5, 556. — [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 59; Mol.-Phys. 1, 203 und 598.

$C_6Cl_2(OH)_2.(CO.OC_2H_5)_2$ — Dichlorhydrochinondicarbonsäureester; zwei monotrope Modificationen: weiss — stabil; grün — labil.

O. Lehmann, Mol.-Phys. 1, 209 und 596.

$C_{10}H_{16}Br_4$ — Limonentetrabromid; zwei monotrope Modificationen: die stabile ist rhombisch-sphenoïdisch [1]), die labile nicht näher bestimmt [2]).

[1]) Hintze, Zeitschr. f. Kryst. 1885, 10, 255. — [2]) O. Lehmann, ibid. 1887, 12, 378 und Mol.-Phys. 1, 213.

$C_{10}H_{16}Br_4$ — Terpinolentetrabromid; zwei monotrope Modificationen; labile Modification — monoklin [1]), stabile nicht näher bestimmt [2]).

[1]) Hintze, l. c. 258 (dort genannt: „drittes Terpentetrabromid") und ibid. 1888, 13, 321. — [2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 378; Mol.-Phys. 1, 403 und 694.

$C_{10}H_{15}ClO$ — Monochlorkampher; zwei monotrope, bei 83 bis 84°, bezw. bei 98 bis 100° schmelzende Modificationen.

O. Lehmann, Mol. Phys. 1, 664. Ob es thatsächlich auch zwei Modificationen des Dibromkamphers, $C_{10}H_{14}Br_2O$, die beide rhombisch kry-

stallisiren, giebt, ist noch nicht sicher. Vergl. V. von Zepharovich, Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 88.

$C_{18}H_{29}O.COC_6H_5$ — Hydrocarotylbenzoat; drei monotrope (?) Modificationen.

O. Lehmann, Mol.-Phys. **2**, 593.

$C_{16}H_{12}N_2$ — Isoïndol (Diphenylpyrazin); drei Modificationen: gelbgrün — monoklin [1]), blau [2]), roth [3]).

[1]) Friedländer, Zeitschr. f. Kryst. 1879, **3**, 177. — [2]) u. [3]) O. Lehmann, Mol.-Phys. **1**, 588.

$C_9H_{15}NO_3.HCl.AuCl_3$ — Salzsaures Ecgonin-Goldchlorid; vier verschiedene Modificationen, angeblich regulär, rhombisch, monoklin und tetragonal. Es ist nicht sicher, ob hier nicht Molekularverbindungen mit Wasser, Alkohol und Salzsäure vorliegen.

O. Lehmann, Mol.-Phys. **2**, 596.

C_9H_6JN — Monojodchinolin; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 377; Mol.-Phys. **1**, 212.

$C_9H_6JN.CH_3Cl$ — Jodchinolinmethylchlorid; zwei Modificationen, bei denen allerdings die Gleichheit des Wassergehaltes nicht feststeht.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 377; Mol.-Phys. **1**, 599.

$C_6H_4.CH.CH.C(OH)N$ — Carbostyril; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 385; Mol.-Phys. **1**, 208 und 600.

C_9H_6NOCl — Pseudochlorcarbostyril; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Mol.-Phys. **1**, 209.

$Hg(C_6H_5)_2$ — Quecksilberdiphenyl; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Mol.-Phys. **1**, 209.

$Hg(C_6H_4.CH_3)_2$ — Orthoquecksilberditolyl; zwei monotrope Modificationen.

O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 6; Mol.-Phys. **1**, 194 u. 599.

Bedingungen der Bildung heteromorpher Modificationen.

Wenn durch die Arbeiten von Mitscherlich, Haidinger, Wöhler, G. Rose u. A. (S. 31), namentlich aber durch diejenigen von Frankenheim und Herrn O. Lehmann (S. 31) erwiesen worden ist, dass die hauptsächlichste Ursache, welche die Entstehung heteromorpher Modificationen eines und desselben Körpers hervorruft, die verschiedene bei der Bildung herrschende Temperatur ist, so haben doch auch die älteren Voraussetzungen, dass fremde Beimengungen nicht nur den Habitus (Anm. S. 6), sondern auch die Krystallreihe der sich bildenden Krystalle (S. 27 ff.) zu ändern im Stande sind, durch spätere Beobachtungen eine Bestätigung erfahren. Ausserdem haben die interessanten Untersuchungen von Herrn Lecoq de Boisbaudran gezeigt, dass auch übersättigte Lösungen ein Zustandekommen von heteromorphen Modificationen begünstigen. Ferner hat sich die Thatsache erwiesen, dass auch

das Lösungsmittel nicht ohne Einfluss ist auf die Entstehung der einen oder anderen Modification des aus derselben auskrystallisirenden Körpers.

Mitscherlich zeigte, dass der monokline Schwefel aus dem Schmelzfluss entsteht; derselbe Forscher und Haidinger beobachteten die Umwandlung von rhombischem $MgSO_4 . 7 H_2O$ und $ZnSO_4 . 7 H_2O$ in monokline Modificationen bei 42° R. Wöhler deutete das Undurchsichtigwerden des geschmolzenen Arsentrioxyds durch dessen Umwandlung in eine andere Modification. Das Zerspringen des Aragonites oder Zerfallen zu Pulver beim Erhitzen desselben bis zur schwachen Rothgluthtemperatur, also bevor er sich zersetzt, war schon Haüy [1]) und Berzelius bekannt und wurde von Haidinger als Umwandlung in Kalkspath gedeutet [2]). Dasselbe bestätigten später Mitscherlich [3]), G. Rose [4]), F. de Filippi [5]), Frankenheim [6]), Herr Mallard [7]) und neuerdings Herr Klein. Letzterem gelang es sogar nachzuweisen, dass eine senkrecht zur ersten Mittellinie geschnittene Platte des Aragonits durch Erwärmen optisch einaxig, negativ doppelbrechend wird, also alle optischen Eigenschaften des Kalkspaths annimmt [8]).

G. Rose zeigte ausserdem experimentell, dass aus kalten Lösungen ausschliesslich Calcit, aus warmen daneben noch Aragonit oder dieser allein entsteht, während auf trockenem Wege bei hohen Temperaturen und hohem Druck wiederum sich nur Calcit bildet. Herr Koefoed wandelte Aragonit von 2,954 specif. Gew. durch kurz andauernde Rothgluth in Calcit vom specif. Gew. 2,728 um [9]).

---

[1]) Sur l'arragonite, Journ. des mines 1808, **23**, 241 bis 270. — [2]) Pogg. Ann. 1827, **11**, 177. — [3]) Pogg. Ann. 1831, **21**, 157. Hier wird auch des Versuches von Berzelius Erwähnung gethan, jedoch ohne Angabe der Originalarbeit. Interessant ist die Beschreibung eines durch die Lava des Vesuvs in Calcit umgewandelten Aragonitkrystalls, der auf seiner Oberfläche deutlich die Rhomboëderflächen zeigt. Wenn aber Mitscherlich bemerkt, dass hier die Umwandlung geschieht „ganz so, wie ich dieses schon bei einer anderen Gelegenheit von dimorphen Körpern angeführt habe“ und dabei Pogg. Ann. 1828, **12**, 146 citirt, so ist er natürlich im Unrecht, weil es sich dort u. A. um die Umwandlung von $NiSO_4 . 7 H_2O$ in $NiSO_4 . 6 H_2O$ handelt. — [4]) Pogg. Ann. 1837, **42**, 361. G. Rose giebt die Ansicht Haidinger's (vergl. Anm. 2 a. dieser S.) wieder, spricht aber versehentlich von einer „Umwandlung des Kalkspaths in Aragonit“ und einem „Zerfallen des Kalkspaths“, während er gerade das Umgekehrte sagen will. Herr Lehmann citirt in seiner Mol.-Phys. 1888, **1**, 164 wörtlich diese Stelle aus G. Rose's Abhandlung, ohne das Widersinnige derselben zu merken oder darauf aufmerksam zu machen. Vergl. auch die spätere Arbeit von G. Rose „Ueber die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde“, Abh. Akad. Berlin, 1. Abh. 1856, S. 7. Neuerdings (1886) hat Herr Koefoed in Kopenhagen dieselben Versuche wiederholt und ist zu demselben Ergebniss gelangt. Zeitschr. f. Kryst. 1888, **14**, 623. Ref. von Herrn Bäckström. — [5]) Conversione dell' Aragonite in calcario romboedrico nelle Solfare della Sicilia. Ann. di fis. chim. e mat. del Prof. Majocchi fasc. 60. Nach dem Catalogue of sc. papers 1800 bis 1863 compiled and published by the R. S. of London I, XLIX ist die betr. Zeitschr. nur im Jahre 1850 erschienen. Die Abhandlung selbst ist in dem sonst so vollständigen Catalog nicht aufgeführt. Mir liegt sie als Sonderabdruck vor. Vergl. auch Haidinger, Pogg. Ann. 1841, **53**, 139. — [6]) Pogg. Ann. 1854, **92**, 354. Die Umwandlung soll bei einer gewissen Temperatur so plötzlich vor sich gehen, dass ein kleines Stück Aragonit eine Glasröhre zerschmettern kann (ibid. 364). — [7]) Bull. soc. min. de France 1882, **5**, 229. — [8]) Gött. Nachr. 1883, 341; N. Jahrb. Min. 1884, **1**, — 188 —; **2**, 49. — [9]) Zeitschr. f. Kryst. 1888, **14**, 623.

Graham[1]), H. Rose[2]) und Berzelius[3]) beobachteten beim Uebergange einer Modification in die andere ein Leuchten, öfter von Freiwerden von Wärme begleitet, wobei die neu entstandene Modification sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnete.

Es kann hier nicht die Absicht sein, alle solche und ähnliche Fälle aufzuzählen. Nicht unerwähnt darf aber bleiben, dass durch thermische Versuche der letzten Jahre viele für optisch anomal gehaltene Substanzen ihrer „Anomalieen“ beraub tworden sind. Durch Erwärmen sind diese in ihren geometrischen Eigenschaften eine höhere Symmetrie, als in ihrem optischen Verhalten aufweisenden krystallisirten Körper in Modificationen übergeführt worden, bei denen Form und optisches Verhalten sich vollkommen im Einklang befinden. Herr Mallard[4]) wies nach, dass der regulär krystallisirte, aber optisch sich wie ein rhombischer Körper verhaltende Boracit bei 265° C. isotrop wird in Uebereinstimmung mit seiner Gestalt, wobei in Folge der Zustandsänderung ein Theil der Wärme gebunden wird, entsprechend 4,8 Cal. Herrn Merian[5]) gelang es, durch „mässiges Erhitzen“ Tridymitblättchen, die bei gewöhnlicher Temperatur deutlich doppelbrechend erschienen, in den Zustand der Isotropie überzuführen. Die Umwandlungstemperatur ist erst neuerdings durch Herrn Mallard[6]) zu beiläufig 130° („à 5° près“) bestimmt worden. Ebenso günstig fielen die Resultate der mit dem Leucit angestellten Versuche aus, für welchen, seiner mit einander nicht in Einklang zu bringenden geometrischen und optischen Eigenschaften wegen, nach und nach verschiedene Krystallsysteme in Anspruch genommen wurden. Durch die Versuche der Herren Klein[7]), Penfield[8]) und Rosenbusch[9]) ist nun auch für dieses Mineral eine Dimorphie erwiesen worden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es äusserlich regulär mit rhombischer innerer Structur, bei einer 450° C. übersteigenden Temperatur (nach Herrn Klein's Angabe), bezw. bei 500° (nach Herrn Rosenbusch) geht es aber in den isotropen Zustand über. Herr Rosenbusch machte ausserdem die interessante Beobachtung, dass durch erhöhte Temperatur auch die auf den Flächen wahrzunehmende Zwillingsstreifung verschwindet und „ausgeglättet“ werden kann, wodurch der Nachweis geführt worden ist, dass die bei niederen Temperaturen eingetretene Molekularumlagerung auch die äussere Gestalt deformirt hat, dass aber diese Deformation rückgängig wird, gleichzeitig mit dem Eintreten des normalen optischen Verhaltens. — Herrn Penfield gelang die Umwandlung nur bei dünnen, 1 mm Dicke nicht erreichenden Platten. — Bei vielen „mimetischen“ Mineralen sind Umwandlungsversuche bisher erfolglos geblieben.

Zum Studium der Zustandsänderung und Beobachtung der Temperaturen, bei welchen dieselbe stattfindet, eignen sich besonders einige Erzeugnisse der Laboratorien. Eingehende Untersuchungen darüber

---

[1]) Pogg. Ann. 1839, **48**, 344. — [2]) Pogg. Ann. 1841, **52**, 443, 585; 1843, **59**, 476. — [3]) Berz. Jahresb. 1843, 22, 28; 1845, 24, 39. — [4]) Bull. soc. min. de Fr. 1882, **5**, 216; 1883, **6**, 122. — [5]) N. Jahrb. f. Min. 1884, **1**, 193. — [6]) Bull. soc. min. de Fr. 1890, **13**, 171. — [7]) Gött. Nachr. 1884, 129; N. Jahrb. f. Min. 1884, **2**, 49; Gött. Nachr. 1884, 421 ff.; N. Jahrb. f. Min. Beilageband **3**, 522, 1885, — [8]) N. Jahrb. f. Min. 1884, **2**, 224. — [9]) N. Jahrb. f. Min. 1885, **2**, 59 ff.

haben hauptsächlich Frankenheim[1]), Herr O. Lehmann[2]), die Herren Bellati und Romanese[3]), die Herren Mallard und Le Chatelier[4]) und Andere[5]) angestellt.

Vielleicht das auffallendste Beispiel gut ausgeprägter Umwandlungserscheinungen bietet das Ammoniumnitrat dar, von welchem Frankenheim bereits zwei Formen kannte, während nach Herrn Lehmann's Beobachtungen, die später von den Herren Bellati und Romanese bestätigt wurden, das Salz tetramorph ist[6]). Die vier Modificationen sind: rhombisch, wiederum rhombisch, rhomboëdrisch[7]) und regulär. Die Umwandlungstemperaturen bestimmte Herr Lehmann für den Uebergang der verschiedenen Modificationen in einander in der vorstehenden Reihenfolge zu 36, 87 und 120°. Bei 168° geht die letzte, die reguläre Modification, in den flüssigen und bei 200° in den gasförmigen Zustand über. Die Herren Bellati und Romanese ermittelten die Temperaturen, bei welchen sich die Umwandlungen vollziehen, zu 31 bis 35°, 82,5 bis 86° und 124 bis 125°. Sie fanden ferner, dass die Umwandlungswärmen bei

31°	. . . . . .	5,02 Calorien,
82,5°	. . . . . .	5,33 „
124°	. . . . . .	11,86 „

entsprechen. Da die Umwandlungen reversibel sind, so werden diese Wärmemengen entweder gebunden (bei steigender Temperatur) oder, umgekehrt, frei (bei sinkender Temperatur). Ebenso bestimmten die beiden genannten italienischen Forscher für den Kalisalpeter die Umwandlungstemperatur (beim Uebergang aus der rhombischen in die rhomboëdrische Modification) zu 129 bis 130°, und die Umwandlungswärme zu 11,89 Cal. Berücksichtigt man, dass $NaNO_3$, NH_4NO_3 und KNO_3 analog zusammengesetzt sind und alle drei je eine rhomboëdrische Modification besitzen, so ergiebt sich die interessante Thatsache, dass die gewöhnliche Temperatur für $NaNO_3$ gleichsam äquivalent ist dem Temperaturintervall 86 bis 124° für NH_4NO_3 und der Temperatur von 129° aufwärts für KNO_3.

Vorstehende Beispiele mögen genügen, um die Erscheinung selbst zu kennzeichnen. Erwähnenswerth ist indessen, dass schon Frankenheim[8]) die Ansicht äusserte: „Die Bedingungen, unter denen die Um-

---

[1]) Pogg. Ann. 1854, **92**, 354 betrifft KNO_3 und $CaCO_3$; ibid. 1854, **93**, 14 enthält Beobachtungen an Nitraten, Carbonaten und anderen Salzen. — [2]) Mol.-Phys., Leipzig 1888, **1**, 153 bis 192, wo eigene und fremde Beobachtungen über Zustandsänderungen enantiotroper Körper zusammengefasst sind. — [3]) Nuovo Cimento [3] 1880, **8**, 125. Zustands- und Farbenänderungen bei HgJ_2; AgJ; $HgJ_2.2(AgJ)$; $HgJ_2.3(AgJ)$; $HgJ_2, 4(AgJ)$; $2HgJ_2.Cu_2J_2$; $HgJ_2.Cu_2J_2$; $HgJ_2.2Cu_2J_2$; ibid. [3] 1883, **14**, 187 betrifft Bleisilber- und Kupfersilberjodide; Atti Istit. veneto [6] 1885, **3**, 653. Ueber Umwandlungstemperatur bei KNO_3; Nuovo Cimento [3] 1887, **21**, 5. Umwandlungstemperaturen von NH_4NO_3. — [4]) Bull. soc. min. de Fr. 1883, **6**, 181; ibid. 1884, **7**, 478 über AgJ. — [5]) Vergl. Anm. 2; ferner Muthmann, Zeitschr. Kryst. 1890, **17**, 336. Umwandlung des Schwefels. Daselbst auch Litteratur über diesen Stoff. — [6]) Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 106; Mol.-Phys. 1888, **1**, 153 bis 161. Bellati u. Romanese, Nuovo Cimento [3] 1887, **21**, 5. — [7]) Auch in seiner Mol.-Phys. 1888, **1**, 160, Anm. setzt Herr Lehmann hinter dem Worte „rhomboëdrische" eingeklammert „tetragonale" (vergl. oben S. 42). Wegen der Analogie mit KNO_3 dürfte eine rhomboëdrische Modification wahrscheinlicher sein. — [8]) Journ. pr. Chem. 1851, **54**, 430 bis 476.

wandlung stattfindet, haben im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit mit denen beim Frieren und Schmelzen" (l. c., S. 458). Die Parallele wird dann weiter gezogen: „Ein fester Körper kann seine Schmelztemperatur niemals überschreiten, im flüssigen Zustande aber kann er sich unterhalb dieser Grenze nicht nur erhalten, sondern auch bilden." Ganz ähnlich ist auch das Verhalten der „allotropen" Modificationen: „Wenn ein Körper drei allotropische Isomere hat (Frankenheim bezeichnet sie mit α, β, γ und ihre Umwandlungstemperaturen mit $t\alpha$ und $t\beta$), so können in Temperaturen unterhalb $t\alpha$ alle drei bestehen, zwischen $t\alpha$ und $t\beta$ ihrer zwei und oberhalb $t\beta$ nur eine" (l. c., S. 459).

Es ist bereits S. 28 hervorgehoben worden, dass in früheren Zeiten fremde Beimengungen als die Gestalt bedingend angesehen wurden [1]). Das klassischste Beispiel dafür ist der Strontiumgehalt mancher Aragonite. Als gestaltgebend beim Calcit wurde (S. 26) der geringe Gehalt an Mg, Fe u. s. w. betrachtet. Dass dieser Ansicht eine Berechtigung nicht abzusprechen ist, d. h. dass die Gegenwart verwandter Verbindungen in der Lösung eines polymorphen Salzes nicht ohne Einfluss bleiben auf die Gestalt, in welcher es sich ausscheidet, haben beachtenswerthe Versuche von Herrn Herm. Credner [2]) dargethan. Angestellt wurden diese Versuche am Calciumcarbonat, welches als Dicarbonatlösung theils rein, theils unter Hinzufügung von Kalium-, bezw. Natriumsilicat, Strontiumdicarbonat, Gypslösung oder endlich von Bleisalzen (Nitrat, Carbonat) in Anwendung kam. Die Lösungen waren stets kalt und ergaben dennoch Krystalle sowohl von Calcit, als auch von Aragonit. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen fasst der Verfasser wie folgt, zusammen:

„1. Einer und derselben Mineralsubstanz kann durch gewisse Zusätze zu ihren Solutionen der Impuls zur Bildung ganz verschiedener Mineralspecies gegeben werden. 2. Kohlensaurer Kalk, der aus kalter, reiner Lösung von doppeltkohlensaurem Kalke, falls diese nicht allzu stark verdünnt ist, als Kalkspath krystallisirt, nimmt in Folge geringer Zusätze von kohlensaurem Blei, schwefelsaurem Kalke oder kohlensaurem Strontian zum Theil die Gestalt des Aragonits an. 3. Die Verschiedenheit der Temperatur und Stärke der Lösung sind demnach nicht die einzigen Ursachen der Dimorphie des kohlensauren Kalkes [3])." In einigen dieser Versuche hat der Eintritt der Beimengungen in die Zusammensetzung des auskrystallisirten Minerales erwiesen werden können. So wurde spectroskopisch die Gegenwart von Strontium in denjenigen Aragoniten constatirt, die aus einer Lösung sich bildeten, welcher Strontiumdicarbonat zugesetzt wurde. In vielen Fällen dürfte aber die Rolle dieser Beimengungen noch als unerklärt angesehen werden und erinnert an diejenige des Wassers als Lösungsmittels oder jener verschiedenartigen Vermittler bei der Bildung neuer Verbindungen, welche die Franzosen

---

[1]) H. J. Brooke, Edinb. philos. Journ. 1825, **12**, 1 bis 14. — [2]) Ber. math. phys., Leipzig 1870, **22**, 99; ausführlicher: Journ. f. pr. Chem. 1870, [2] **2**, 292. — [3]) Journ. f. pr. Chem. 1870, [2] **2**, 317; Ber. math. phys., Leipzig 1870, **22**, 101. Ausserdem stellt Verfasser einen oben nicht wiedergegebenen Satz auf, welcher die Beeinflussung der Krystallgestalt und den Flächenreichthum eines Minerals in Folge von gewissen Zusätzen zu den Solutionen betrifft. Diese Erscheinung ist nicht neu (vergl. S. 6, Anm.), aber vom Verfasser an neuen Beispielen bestätigt.

so treffend als „agents minéralisateurs" bezeichnen und die sich dadurch auszeichnen, dass sie nach stattgehabter Reaction unverändert bleiben.

Aus Obigem ist schon zu entnehmen, dass beim Entstehen der einen oder anderen heteromorphen Modification eines Körpers der Zustand der Concentration einer Lösung von wesentlichem Einfluss ist. Es mag daran erinnert werden, dass Haidinger[1]) $ZnSO_4 . 7H_2O$ aus verdünnteren Lösungen in der bekannten rhombischen, aus concentrirten in der monoklinen Form erhielt. G. Rose[2]), der, durch Versuche von Becquerel[3]) angeregt, die seinigen vom Jahre 1837 über die Bedingungen bei der Entstehung der einen oder anderen Form des Calciumcarbonates wieder aufnahm, kam zum Schluss, dass verdünntere kalte Lösungen von Na_2CO_3 und $CaCl_2$ Aragonit, dagegen concentrirte Lösungen in der Wärme (wenn wohl verschlossen) Calcit liefern können. Herr Credner[4]) hat in Folge dessen darauf hingewiesen, dass der aus früheren Versuchen G. Rose's abgeleitete Satz nunmehr folgendermaassen lauten müsse: „Aus kalter Lösung scheidet sich Kalkspath aus, falls sie nicht zu sehr verdünnt ist, — aus warmer Aragonit, falls die Verdunstung eine ungehinderte ist; sind die genannten Bedingungen nicht gegeben, so entsteht in ersterem Falle Aragonit, im zweiten Kalkspath." Ob dieser Satz in dieser Fassung nunmehr ganz richtig die Bedingungen ausdrückt, mag dahingestellt bleiben. Zu erinnern ist jedenfalls daran, dass es, wie gleich gezeigt werden wird, nicht gleichgültig ist, welche Substanzen mit einander in Reaction treten, und dass bei den ersten Versuchen von G. Rose $CaCO_3$ in CO_2-haltigem Wasser, bezw. $CaCl_2$ und $(NH_4)_2CO_3$ in Anwendung kamen, während bei den späteren letzteres durch Na_2CO_3 ersetzt wurde. Daher hat Bischof[5]) nicht Unrecht, wenn er sagt, dass die Bedingungen, unter welchen der kohlensaure Kalk sich theils als Kalkspath, theils als Aragonit abscheidet, bis jetzt noch unbekannt sind. — Vielleicht die eingehendsten Versuche über die Entstehung verschiedener heteromorpher Modificationen bei verschiedener Concentration der Lösungen verdanken wir Herrn Lecoq de Boisbaudran[6]). Sie wurden an den Vitriolen mit 7, 6 und 5 H_2O angestellt und hierfür in den meisten Fällen übersättigte Lösungen angewandt. Die verschiedenen Modificationen krystallisirten nach einander aus, entweder spontan oder bei Zusatz desjenigen Salzes (in festem Zustande), in dessen Form die Krystallisation bezweckt war. Im letzteren Falle gab sicherlich das zugesetzte Salz den „Impuls" zu einer auch dem gelösten Salze selbst nicht fremden Molekularanordnung: es ist für dieses „formangebend" gewesen, hat ihm, wie man früher sagte, „seine eigene Gestalt aufgezwungen". Bemerkenswerth ist es, dass fast durchgängig die zu Anfang sich ausscheidende Modification die

---

[1]) Pogg. Ann. 1827, **11**, 177. Ein Ergebniss, welches mit den weiter angeführten Versuchen von Herrn Lecoq de Boisbaudran übereinstimmt. — [2]) Berl. Akad. Monatsb. 1860, 365 und 575. — [3]) Mém. Acad. sc. 1853, **23**, 376 u. 395. Zur Erhaltung von Calcit wurde eine schwache (2^0 areometr.) Lösung von $NaHCO_3$ durch Gyps zersetzt. Aragonit entstand bei Anwendung einer wenigstens 5gradigen Lösung. Eine 10gradige K_2CO_3-Lösung lieferte aber wieder nur Calcit. — [4]) Journ. f. pr. Chem. 1870 [2], **2**, 298. — [5]) Lehrb. chem. und phys. Geologie, 2. Aufl., 1864, **2**, 119. — [6]) Ann. chim. phys. 1866 [4], **9**, 173; ibid. 1869 [4], **18**, 246; Bull. soc. chim. 1867 [2], **8**, 3 und 65; ibid. 1868 [2], **9**, 191; Compt. rend. 1868, **66**, 497; Jahresb. Chem. 1867, 152; 1868, 45. Aehnliche Versuche stellte J. M. Thomson (Journ. chem. soc. 1879, 196) an.

weniger stabile, vergänglichere war und von der später sich bildenden stabileren aufgezehrt wurde. Bei der Abscheidung von Salzen mit verschiedenem Wassergehalte waren die zuletzt gebildeten nicht immer die wasserreicheren. Im Gegentheil, fand manchmal genau das Umgekehrte statt. So entstanden in übersättigten Lösungen von $MgSO_4 . 7 H_2O$ nach einander tetragonale Krystalle mit $6 H_2O$, monokline mit $6 H_2O$, monokline mit $7 H_2O$ und endlich die gewöhnlichen rhombischen mit $7 H_2O$. Umgekehrt, aus Lösungen von Kobaltvitriol schied sich zuerst das unbeständige rhombische Salz mit $7 H_2O$, darauf das monokline mit $6 H_2O$ und zuletzt wiederum das stabile ebenfalls monokline mit $7 H_2O$. Aus einer übersättigten Kupfervitriollösung schied sich das wasserärmste Salz mit $5 H_2O$ ganz zuletzt aus, aber wiederum ist es bekanntlich das widerstandsfähigste. Man möchte fast glauben, dass der labile Zustand einer übersättigten Lösung zunächst die Bildung labiler, unbeständiger Formen begünstigt!

Auf Grund des oben erwähnten Umstandes, dass fremde Beimengungen in der Lösung zur Entstehung abweichender Modificationen beitragen, könnte die Vermuthung nahe liegen, dass auch das Lösungsmittel selbst nicht ohne Einfluss in dieser Beziehung bleiben müsse. Darauf gerichtete Versuche scheinen nicht zahlreich zu sein, indessen dürfte auch hierfür ein Beispiel genügen, zumal hier die Absicht nicht besteht, alle bekannten Fälle zu registriren, sondern die Behauptungen durch Belege zu stützen. Ein geeignetes Beispiel liefert der Schwefel, dessen verschiedene Modificationen nicht durch bestimmte Temperaturen allein hervorgebracht werden[1]. In einer interessanten Arbeit über die Modificationen des Schwefels und des Selens von Herrn W. Muthmann[2] finden sich zahlreiche Angaben hierüber. So erhält man aus Auflösungen von Schwefel in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether, Toluol, unter gewissen Bedingungen auch in Schwefelkohlenstoff die zweite und die dritte Modification, während für gewöhnlich sich daraus die erste Modification ausscheidet. Aus Terpentin erhielt Herr Muthmann die drei ersten Modificationen, aus Alkohol die erste und dritte, aus alkoholischem Ammoniumpolysulfid die dritte und vierte, endlich die dritte Modification allein aus Benzol, aus H_2S_2 mit Aether, aus $Na_2S_2O_3 . 5 H_2O$ und $HKSO_4$, aus S_2Cl_2 bezw. S_2Br_2 in feuchter Luft, aus S_2Cl_2 und $CH_3 . OH$, aus Calciumpolysulfid mit Salzsäure, aus Schwefelkohlenstoff durch Fällen mit Aether.

---

[1]) Bekanntlich ist es gelungen bei hohen Temperaturen, aus Schmelzfluss und durch Sublimation sogar, nicht nur monoklinen (zweite Modification), sondern auch rhombischen Schwefel zu erhalten. Vergl. Brame, Compt. rend. 1851, **33**, 538; 1853, **37**, 334. Daubrée, Ann. des mines 1852 [5], **1**, 121. O. Silvestri bei vom Rath, Pogg. Ann. Ergbd. **6**, 356, 1874. G. vom Rath, Verh. naturhist. Ver. Bonn, Sitzungsb. d. niederrh. Ges. 1875, 299, wo auch von der älteren (nicht veröffentlichten?) Darstellung durch Jacob die Rede ist. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1890, **17**, 337, wo übrigens nicht erwähnt sind: Pasteur, Compt. rend. 1848, **26**, 48 und Ann. chim. phys. 1848 [3], **24**, 459. Betrifft Schwefel der ersten und zweiten Modification aus CS_2 bei freiwilliger Verdunstung und gewöhnlicher Temperatur. Pasteur vermuthet allerdings veränderte Concentration der Lösung. Maquenne, Compt. rend. 1885, **100**, 1499. Frankenheim (Journ. f. pr. Chem. 1839, **16**, 5) hatte schon bemerkt, dass die zweite Modification nicht nur aus dem Schmelzfluss entsteht, sondern auch „wenn er (der Schwefel) in einer seinem Schmelzpunkte nahen Temperatur aus seinen Auflösungen präcipitirt oder sublimirt wird“.

Anhangsweise mag hier noch einer Erscheinung Erwähnung geschehen, welche flüchtig bereits berührt worden ist (S. 30), obwohl dieselbe nicht als „Bedingung“ der Bildung heteromorpher Modificationen angesehen werden kann, vielmehr von mehreren Seiten als Ursache der Polymorphie von Verbindungen geltend gemacht wurde. Ich meine die Thatsache, dass polymorphe (allotrope) Grundstoffe manchmal auch polymorphe Verbindungen liefern. Eine allgemeine Bedeutung ist dieser Thatsache nicht beizumessen, weil genügende Anhaltspunkte zur Beurtheilung ihrer mehr als zufälligen Gültigkeit fehlen. Es war wohl zuerst Berzelius[1]), der die Entdeckung der beiden Modificationen des Schwefels und die Untersuchungen Frankenheim's dazu benutzte, um die längst bekannte Dimorphie des Eisendisulfides (Pyrit und Markasit) zu erklären: er nahm an, dass in dem einen dieser Minerale das Eisen mit $S\alpha$ (nach Frankenheim), in dem anderen mit $S\beta$ verbunden sei. Er wollte sogar diesen Zusammenhang zwischen Grundstoffen und Verbindungen so sehr verallgemeinern, dass er eine Allotropie bei 21 Elementen nachgewiesen zu haben glaubte[2]). Breithaupt[3]) ging noch weiter und meinte, dass die Form des Schwefels sich auf seine Verbindungen übertrage, indem z. B. der Arsenopyrit rhombisch, der Plinian monoklin sei, wie der Schwefel selbst. Dieses Beispiel Breithaupt's ist nun inzwischen hinfällig geworden, denn die Identität des Plinians mit dem Arsenopyrit ist jetzt erwiesen[4]); aber eine völlige Abweisung der Möglichkeit der Uebertragung der Eigenschaft, polymorph zu sein, von den Grundstoffen auf ihre Verbindungen wäre vielleicht verfrüht und daher unberechtigt. Giebt es doch, wie weiter gezeigt werden wird, Eigenschaften, die sich auf ganze Reihen verwandter Verbindungen erstrecken, wie z. B. geometrische Aehnlichkeiten in gewissen Zonen ihrer Krystalle, oder Fälle von optisch activen Körpern, die diese Eigenschaft auf ihre Derivate übertragen und zwar unter Beibehaltung des Sinnes der Drehung der Polarisationsebene. Endlich hat Carius[5]) gezeigt, dass physikalisch-isomere Modificationen organischer Körper Abkömmlinge liefern können, welche zu einander in demselben Verhältnisse der physikalischen Isomerie stehen.

---

[1]) Berz. Jahresber. 1841, **20**, 2. Abth., 12; 1844, **23**, 44; 1845, **24**, 32; Pogg. Ann. 1844, **61**, 1. — [2]) Dass hierin nur eine scheinbare Erklärung der Polymorphie verschiedener Verbindungen enthalten ist, liegt auf der Hand: ist die Polymorphie eine so allgemeine Erscheinung, so wäre es nicht einzusehen, warum sie lediglich auf die Elemente allein beschränkt bleiben sollte! Berzelius, dessen Urtheilsschärfe nicht zu leugnen ist, verfällt hier in denselben Fehler, den er bei L. A. Buchner (Betrachtungen über die isomerischen Körper, sowie über die Ursachen der Isomerie, Nürnberg 1836) rügt. Als dieser die Ursache der Isomerie „auf einem in das Wesen der Materie eingreifenden dynamischen Process“ beruhend bezeichnet, bemerkt Berzelius treffend: „was, wie mir vorkommt, ebenso viel heisst, als es ganz unerklärt lassen“ (Berz. Jahresb. 1838, **17**, 63). Eine ähnliche Verallgemeinerung, jedoch nicht als Erklärung der Thatsachen, machte auch Frankenheim: „. . . und man würde vielleicht nicht übertreiben, wenn man behauptete, es könne ein Körper von jeder quantitativen Zusammensetzung in einer jeden Ordnung (d. h. Grundform) krystallisiren“ (Journ. f. pr. Chem. 1842, **26**, 286). Allerdings ist dies nicht ausgeschlossen! — [3]) Mineralogische Studien, B. u. H. Ztg. 1866, **25**, 168; Pogg. Ann. 1846, **69**, 430. — [4]) G. Rose, Pogg. Ann. 1849, **76**, 75. Arzruni, Zeitschr. f. Kryst. 1878, **2**, 430. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 1864, **130**, 237.

Physikalische Verschiedenheiten heteromorpher Modificationen.

Specifisches Gewicht. Löslichkeit. Schmelzpunkt. Härte.

Das verschiedene physikalische Verhalten der heteromorphen Modificationen kann vorläufig nicht erschöpfend behandelt werden. Bei manchen dieser Eigenschaften fehlen genaue Beobachtungen, einige andere (wie z. B. die Härte) zeigen wegen der Rohheit der üblichen Methode nur dann merkliche Unterschiede, wenn sie erheblich sind. Das specifische Gewicht, welches innerhalb einer Species oft ziemlich stark schwankt, ist nicht immer charakteristisch und es kommt wohl auch vor, dass die Variationen desselben bei der einen heteromorphen Modification innerhalb derjenigen der anderen fallen. Trotzdem scheint eine gewisse Gesetzmässigkeit zu bestehen, auf welche Herr G. Tschermak hingewiesen hat[1]). Bei organischen Verbindungen fehlen Angaben über das specifische Gewicht oft ganz, bei den unorganischen, zumal den natürlichen Verbindungen (Mineralen) — über den manchmal sehr hoch liegenden Schmelzpunkt. Auf die Verschiedenheit in der Löslichkeit ist wenig Acht gegeben worden. Bei den allotropen Elementen ist zwar auf die abweichende Neigung, mit einem und demselben anderen Elemente Verbindungen einzugehen, hingewiesen worden[2]), einen zahlenmässigen Ausdruck hat diese Eigenschaft aber nicht gefunden. Man redet wohl von leichterer Verbrennlichkeit des Diamanten im Vergleich mit derjenigen des Graphites, umgekehrt, von der Oxydirbarkeit des Graphites zu Graphitsäure durch $KClO_3$ und HNO_3 und der Unveränderlichkeit des Diamanten bei gleicher Einwirkung[3]), aber alle diese Angaben sind wenig präcise.

Unter solchen Umständen eine Vollständigkeit der vorhandenen Angaben zu erstreben, wäre kaum lohnend. Es mögen daher nur einige Beispiele folgen.

In der folgenden Tabelle sind die specifischen Gewichte der verschiedenen Modificationen einiger polymorpher Körper zusammengestellt. Sie sind einer Arbeit M. Websky's[4]) entnommen. Wo dies nicht der Fall war, ist der Name des Beobachters beigefügt, dessen diesbezügliche Arbeit in der Zusammenstellung der gegenwärtig bekannten polymorphen Substanzen (S. 35 ff.) aufgeführt ist. Um nicht zwei gesonderte Tabellen geben zu brauchen, ist hier zugleich auch die Härte mit berücksichtigt und sind die darauf bezüglichen Zahlen meist ebenfalls derselben Arbeit Websky's entnommen.

---

[1]) Wien. Akad. Sitzungsber. 1862, **45**, 2. Abth., 603 bis 626. — [2]) Berzelius, Pogg. Ann. 1844, **61**, 1 ff. — [3]) Vergl. darüber Michaelis (Graham-Otto), Anorg. Chem., 5. Aufl., 2. Abth., 1881, S. 811 ff. — [4]) Mineralogische Studien, 1. Theil: „Die Mineralspecies nach den für das specif. Gewicht derselben angenommenen und gefundenen Werthen“, Breslau 1868.

Formel	Name der Substanz	Specifisches Gewicht	Härte	Beobachter
S	Schwefel, rhombisch . .	1,9 —2,1	1,5—2,5	
	„ monoklin . .	1,99—2,01	—	
As	Arsen	5,7 —5,8	3,5	
	Arsenolamprit	5,3 —5,5	2	Hintze
C	Diamant	3,5 —3,6	10	
	Graphit	1,9 —2,2	0,5—1	
Zn S	Sphalerit	3,9 —4,2	3,5—4	
	Wurtzit	3,98	3,5—4	
Hg S	Cinnabarit	8,0 —8,2	2 —2,5	
	Metacinnabarit	7,81	3	Penfield
FeS_2	Pyrit	4,9 —5,2	6 —6,5	
	Markasit	4,65—4,88	6 —6,5	
As_2O_3	Arsenit	3,6 —3,7	1,5	
	Claudetit	3,85	2,5	
Sb_2O_3	Valentinit	5,6	2,5—3	
	Senarmontit	5,22—5,30	2 —2,5	
SiO_2	Quarz	2,65	7	
	Tridymit	2,28	7	vom Rath
	Cristobalit	2,34	6 —7	Mallard
TiO_2	Anatas	3,83—3,93	5,5—6	
	Brookit	3,85—4,22	5,5—6	
	Rutil	4,2 —4,3	6 —6,5	
	Edisonit	4,26	6	Des Cloizeaux
$CaCO_3$	Calcit	2,6 —2,8	3	
	Aragonit	2,9 —3,0	3,5—4	
Al_2SiO_5	Andalusit	3,1 —3,2	7 —7,5	
	Sillimanit	3,2 —3,3	6 —7	
	Cyanit	3,5 —3,7	5 —7	

Nicht unerwähnt dürfen hier die interessanten Beziehungen zwischen den specifischen Gewichten der heteromorphen Modificationen je eines und desselben Körpers bleiben, auf welche Herr G. Tschermak in der soeben citirten geistreichen Arbeit aufmerksam gemacht hat. Ausgehend von Vergleichen, auf welche wir später im Kapitel über den Isomorphismus zurückkommen werden, gelangt der Verfasser zum Schluss, dass das specifische Gewicht heteromorpher Modificationen von dem Krystallsystem, welchem sie angehören, nicht unabhängig ist, dass es vielmehr in jedem folgenden Systeme der Reihe: α-regulär, hexagonal, monoklin, rhombisch, tetragonal, β-regulär grösser, als im vorhergehenden ist. Dabei gehören unter „α-regulär" Verbindungen ungeradwerthiger und unter „β-regulär" solche geradwerthiger Atome. Wirft man einen Blick auf vorstehende Tabelle, so wird man sich in der That überzeugen, dass diese Gesetzmässigkeit zutrifft für

Schwefel	monoklin	und		rhombisch,
Graphit	(hexagonal)	„	Diamant	(β-regulär),
Wurtzit	(„)	„	Sphalerit	(β-regulär),
Markasit	(rhombisch)	„	Pyrit	(β-regulär),
Senarmontit	(α-regulär)	„	Valentinit	(rhombisch),
Brookit	(rhombisch)	„	Rutil	(tetragonal),
Calcit	(hexagonal)	„	Aragonit	(rhombisch) u. s. w.

Hingegen scheint sie für viele andere Fälle keine Gültigkeit zu haben. Es ist indessen nicht ausgeschlossen, dass bei eingehenderer Prüfung der inzwischen so zahlreich gewordenen Fälle von Polymorphismus man auf eine ähnliche Beziehung stossen wird, wenn auch ihr Ausdruck nunmehr eine veränderte Fassung erhalten müsste.

Vorstehende Tabelle lässt zugleich eine Beziehung zwischen dem specifischen Gewichte und der Härte erkennen, welche Herr Schrauf[1]) als eine gesetzmässige bezeichnet und (l. c. 69 bezw. 422) mit den Worten „die Härte allotroper Körper ist deren Dichte proportional“ zum Ausdruck gebracht hat. Dass zwei solche Eigenschaften, wie Härte und specifisches Gewicht, nicht völlig von einander unabhängig sind, lässt sich gewiss von vornherein denken, ob man aber auf Grund nur weniger Beobachtungen zu einer Verallgemeinerung berechtigt ist, mag dahingestellt bleiben. Jedenfalls zeigt unsere Tabelle neben Uebereinstimmungen mit dem Schrauf'schen Gesetze auch demselben widersprechende Fälle, so z. B. HgS, Al_2SiO_5 u. s. w.

Es hat auch sonst nicht an Versuchen zur Auffindung von Gesetzmässigkeiten in Betreff der specifischen Gewichte gefehlt. So hat Herr Felix Kreutz[2]), unter der Annahme, dass heteromorphe Modificationen ebenso durch Zug oder Druck, wie durch Temperaturänderungen in einander übergehen können, unternommen, zu untersuchen, ob zwischen zwei oder mehreren heteromorphen Modificationen nicht ähnliche Beziehungen sich herausstellen, wie zwischen den Zuständen eines Körpers vor und nach der Einwirkung einer Zugkraft. Sind die Dimensionen zweier verschiedenen Modificationen angehörender Krystalle von gleichem absolutem Gewichte und das specifische Gewicht der einen bekannt, so lässt sich das specifische Gewicht der anderen berechnen. Es stellt sich jedoch dabei heraus, dass, wenn durch stetige Ausdehnung die eine Modification in die andere übergehen kann, die Ausdehnungscoëfficienten der beiden Körper gleich sein müssten, was thatsächlich nicht zutrifft. Die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten specifischen Gewichte beruht wohl auf dieser unzulässigen Annahme.

„Auf Grund der unerwiesenen Annahme: die Atomvolumina heteromorpher Körper seien gleich“ leitet Herr Schrauf[3]) polymere chemische Formeln solcher polymorpher Verbindungen ab, wie TiO_2, SiO_2, $CaCO_3$, und gelangt zu den Ausdrücken:

Anatas $Ti_{40}O_{80}$ Brookit $Ti_{43}O_{86}$ Rutil $Ti_{44}O_{88}$

Quarz Si_6O_{12} Asmanit Si_5O_{10}

Calcit $Ca_9C_9O_{27}$ Aragonit $Ca_{10}C_{10}O_{30}$

---

[1]) Physik. Mineralogie 1868, **2**, 69 u. Pogg. Ann. 1868, **134**, 417. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 236. — [3]) Zeitschr. f. Kryst. 1884, **9**, 433. Darin sind auch die früheren, dasselbe Thema behandelnden Arbeiten desselben Verfassers citirt.

In diesen Formeln findet der Autor zugleich einen Hinweis auf den Symmetriegrad, welchem die Krystalle der betreffenden Körper angehören. So sind ihm die Formeln für Anatas und Rutil eine Andeutung auf die Vierzähligkeit im tetragonalen System; die durch 3 dividirbaren Formeln von Quarz und Calcit zugleich ein Bild der Dreizähligkeit im hexagonalen System. — Weitere Annahmen führen den Autor dahin, den einzelnen Atomen oder Radicalen gewisse axiale Lagerungen zuzuschreiben, aus denen mit Hülfe der von Hinrichs eingeführten „Atometer" — lineares Atommaass — die geometrischen Constanten der Krystalle berechnet werden. Die Rechnung stimmt mit der Beobachtung überein bis auf eine sich häufig als nothwendig erweisende Multiplication der erhaltenen Werthe mit, allerdings meist einfachen, aus dem Vergleich beider Zahlen sich ergebenden Factoren.

Bezüglich der Verschiedenheit des Schmelzpunktes bei polymorphen Körpern möge hier auf das S. 31 ff. Gesagte, auf die Ausführungen des Herrn Lehmann[1]) und auf die obige tabellarische Zusammenstellung (S. 49 ff. u. 55 ff.), in welcher für die organischen Verbindungen nach Möglichkeit das darüber Bekannte eingetragen ist, verwiesen werden. Es stellt sich heraus, dass monotrope Modificationen je ihren eigenen Schmelzpunkt besitzen, wobei die labile nach Herrn Lehmann's Beobachtungen stets einen niedereren als die stabile aufweist. Bei enantiotropen Körpern ist es im Gegentheil „in der Mehrzahl der Fälle unmöglich, beide Modificationen bis zum Schmelzen zu erhitzen, vielmehr findet gewöhnlich schon zuvor Umwandlung der einen in die andere Modification statt" (Lehmann, l. c. 191). Zu den nicht zahlreichen Fällen von Enantiotropie, bei denen jede der Modificationen ihren eigenen Schmelzpunkt hat, gehört der Schwefel, was bereits Wöhler[2]) vermuthete. Seine rhombische Modification schmilzt bei 114,5°, während die monokline den Schmelzpunkt 120° besitzt. Die Umwandlungstemperatur liegt aber niedriger: bei 95,6° (Lehmann, l. c.).

Das Verhalten der heteromorphen Modificationen Lösungsmitteln gegenüber ist vielleicht an keiner Substanz so eingehend untersucht worden wie am Calciumcarbonat durch G. Rose[3]).

Nachdem schon Vauquelin[4]) die Verschiedenheit der Löslichkeit des Calcits und des Aragonits in Salzsäure beobachtet und die Zeiten, welcher gleiche Mengen beider Minerale zur Auflösung bedürfen, im Verhältniss 16 : 25 bestimmt hatte, unternahm es G. Rose, das Verhalten dieser Körper gegen verschiedene Lösungsmittel einer genauen Prüfung zu unterziehen. Er füllte je zwei Gläschen mit gleichen Mengen von Lösungsmittel — verdünnte Salzsäure, verdünnte Essigsäure, kalt gesättigte Lösungen von NH_4Cl, NH_4NO_3 und $(NH_4)_2SO_4$ — und hängte an einem Haare gewogene Mengen von Calcit und Aragonit hinein. Er liess dieselben eine bestimmte Zeit in der Flüssigkeit verweilen, zog sie darauf gleichzeitig aus den Gläschen heraus und wog sie nach sorgfältigem Waschen und Abtrocknen wieder. Das Material bestand aus durchsichtigem Calcit und ebenfalls durchsichtigem Aragonit von Bilin. Setzt

---

[1]) Mol.-Phys. 1888, **1**, 191, 193, 687. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 1842, **41**, 155. — [3]) Ueber die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde, 1. Abh. Abh. Akad. Berlin 1856, S. 13 ff. — [4]) Ann. chim. 1814, **92**, 313.

man den Gewichtsverlust, welchen der Calcit in der Zeit Z — in Minuten und Secunden — erlitten hat, stets gleich 100, so ergeben sich für denjenigen des Aragonits in derselben Zeit die unter V angegebenen Zahlen:

Nr. des Versuches:	Lösungsmittel:	Z:		V:
1	Salzsäure	6′	5″	70,73
2	„	3	35	72,64
3	„	1	45	80,00
4	„	0	34	45,51
5	„	0	22	54,96
6	„	0	20	74,38
7	„	0	20	59,76
8	„	0	20	76,15
1	Essigsäure	4	3	45,45
2	„	7	39	43,90
1	Chlorammonium	191	30	40,66
2	„	42	30	75,75
	Ammoniumnitrat	115	45	95,71
	Ammoniumsulfat	115	45	88,89

Da sich aus den ersten Versuchen ergab, dass verdünntere Salzsäure (Versuch 1 bis 3) und Essigsäure (Versuch 1) verhältnissmässig mehr Aragonit auflösen, als weniger verdünnte Säuren (Versuch 4 und 5 bezw. Versuch 2) stellte G. Rose noch weitere an, bei denen die käufliche Salzsäure einmal gar nicht (Versuch 6), dann mit einem gleichen (Versuch 7) und endlich mit einem dreifachen (Versuch 8) Volum Wasser verdünnt wurde. Die viermal schwächere Säure zeigte auch hier eine grössere Auflösungsfähigkeit, als die zweimal schwächere; auffallender Weise kam ihr aber die unverdünnte Säure in ihrer Wirkung fast gleich. Ferner wurde festgestellt, dass heisses Chlorammonium (Versuch 2) mehr Aragonit auflöste, als kaltes (Versuch 1). — Aus diesen Versuchen zieht G. Rose den Schluss, dass die geringere Angreifbarkeit des Aragonits durch alle zur Anwendung gelangten Lösungsmittel „offenbar von der grösseren Härte und dem grösseren specifischen Gewichte des Aragonits im Vergleich zum Kalkspath abhängt“. — Ob auch bei anderen polymorphen Körpern die härtere und specifisch schwerere Modification einen energischeren Widerstand zersetzenden Wirkungen leistet, ist wohl nicht untersucht worden. Jedenfalls ist es aber auffallend, dass der Aragonit, der unter dem Einfluss der Wärme leicht die ursprüngliche Molekularanordnung aufgiebt, um diejenige des Calcits anzunehmen, sich chemischen Agentien gegenüber im Vergleich mit diesem beständiger erweist.

Geometrische und physikalische Beziehungen heteromorpher Modificationen.

Auf die Verwandtschaft der Gestalten der heteromorphen Modificationen hat Herr Pasteur hingewiesen [1]), nachdem schon einige Jahre vorher Aug. Laurent Andeutungen in gleichem Sinne gemacht [2]) und Mitscherlich [3]) die Aehnlichkeiten der beiden Formen des Kaliumsulfates beobachtet hatte. Diese selbe Erscheinung ist später von Herrn A. Scacchi [4]) eingehend besprochen und mit dem Namen Polysymmetrie belegt worden. Von der Arbeit des Herrn Pasteur ist bereits S. 30 die Rede gewesen. Es mag hier nur hinzugefügt werden, dass die Vergleiche der Gestalten ziemlich willkürlich, oft ohne auf die Symmetrieverhältnisse zu achten, geschehen sind; auch sind die angeführten Beispiele gegenwärtig nicht mehr alle zutreffend, weil durch die Fortschritte der analytischen Methoden manches, was früher für chemisch identisch galt, jetzt als von durchaus verschiedener Zusammensetzung angesehen wird. Aehnlichen Irrthümern begegnet man auch in den Arbeiten von Auguste Laurent. Was seine Deutungen der vermeintlichen zwei verschiedenen Gestalten, in welchen das Monochlornaphtalintetrachlorid, $C_{10}H_7Cl.Cl_4$, vorkommen soll, anbetrifft, so hat Herr Hintze [5]) diese Angaben bereits richtig gestellt. Indessen, sei dem wie es will, diesen zwei französischen Forschern gebührt das Verdienst, auf die Gestalt- und Winkelähnlichkeiten bei polymorphen Körpern zuerst aufmerksam gemacht zu haben. Herr A. Scacchi beobachtete, ausser den meist auf gewisse Zonen beschränkten Winkelähnlichkeiten, bei den von ihm als polysymmetrisch bezeichneten Substanzen noch analoge Spaltbarkeit und die Neigung, mit einander parallel zu verwachsen, d. h. in solcher Weise, dass die, wenn auch verschiedenen Systemen angehörenden, in ihrem Habitus aber einander entsprechenden Formen, soweit wie es die verschiedene Symmetrie zulässt, zu einander parallele Stellungen annehmen. Die Dimorphie unterscheidet der Verfasser von der Polysymmetrie, weil seiner Meinung nach die drei für letztere charakteristischen Merkmale bei ersterer nicht auftreten. Man sieht, es liegt eine gewisse Willkürlichkeit in dieser Auffassung und einer auf derselben gegründeten Theilung der

---

1) „Une première propriété commune aux substances dimorphes: c'est que l'une des deux formes qu'elles présentent est une forme limite, une forme en quelque sorte placée à la séparation de deux systèmes, dont l'un est le système propre de cette forme, et l'autre le système dans lequel rentre la seconde forme de la substance." Compt. rend. 1848, **26**, 353. Ausführlich in Ann. chim. phys. 1848 [3], **23**, 267. Die Beispiele sind zum Theil recht ungünstig gewählt; der rhombische Schwefel wird als tetragonal („prisme rectangulàre droit") betrachtet; Symmetrieverhältnisse werden vernachlässigt; Körper von abweichender Zusammensetzung (z. B. Granat und Vesuvian) für dimorphe Modificationen derselben Substanz angesehen. — 2) Compt. rend. 1842, **15**, 350; 1845, **20**, 357; 1848, **26**, 362. — 3) Pogg. Ann. 1843, **58**, 468. — 4) Sulla poliedria delle facce dei cristalli. Mem. R. Accad. Torino 1862 [2], **21**, speciell S. 60 des Sonderabdruckes; Rendic. R. Accad. Napoli Maggio 1862 (ist mir nicht zugänglich gewesen). Della polisimmetria dei cristalli, ibid. 1863, **1**, Nr. 11; Sonderabdruck S. 1 bis 120. — 5) Pogg. Ann. 1874, Ergbd. **6**, 177.

polymorphen Substanzen in zwei Gruppen, deren Unterschied lediglich darin bestehen würde, dass bei den einen die heteromorphen Modificationen eine grössere Aehnlichkeit in ihrer Molekelform und ihren Cohäsionsverhältnissen aufweisen, als bei den anderen. Zu den polysymmetrischen Körpern rechnet Herr Scacchi das Kaliumsulfat, das Kaliumchromat, Orthoklas und Albit, das Strontiumditartrat, $H_2Sr(C_4H_4O_6)_2 . 4 H_2O$, das Natriumditartrat, $HNaC_4H_4O . 2 H_2O$, das Nickelsulfat, $NiSO_4 . 6 H_2O$. Da aber Analogieen in Form und Spaltbarkeit auch bei den Modificationen vieler anderer polymorpher Körper beobachtet wurden, so könnte die Reihe der „polysymmetrischen“ Substanzen beliebig vergrössert werden, falls es immer gelänge, die verschiedenen Modificationen in orientirter Lage zu finden. Wenn dies nicht durchgängig der Fall ist, so dürfte es hauptsächlich an dem Umstande liegen, dass es nicht immer glückt, die Modificationen neben einander zu erhalten. Frankenheim und Herr Lehmann[1]) haben aber an mehreren Beispielen gezeigt, dass, wenn eine Modification in die andere übergeht, sie gegen einander orientirt sind. Auch aus der citirten Arbeit des Herrn Klein[2]) über die Umwandlung des Aragonits in Calcit geht deutlich hervor, dass die Hauptaxe des letzteren genau die Lage einnimmt, welche ursprünglich der Verticalaxe des Aragonits zukam. Beim Uebergang des rhombischen Tridymits in den hexagonalen wird ebenfalls die optische Mittellinie des ersteren zur optischen Axe des zweiten. Dergleichen Fälle sind noch mehr bekannt.

Ueberhaupt ist die analoge optische Orientirung bei heteromorphen Modificationen von ähnlichem krystallographischen Typus eine häufige Erscheinung. Tritt z. B. die Winkelähnlichkeit zwischen einem rhombischen und einem hexagonalen Körper von gleicher Zusammensetzung dadurch hervor, dass der Winkel einer primatischen Gestalt des ersteren nahezu 120^0 beträgt, so ist oft die Axe dieses Prismas zugleich erste Mittellinie, d. h. halbirende des spitzen Winkels der optischen Axen, während die Zonenaxe eines jeden hexagonalen Prismas naturgemäss mit der optischen Axe zusammenfällt. Oft geht bei rhombischen Körpern dieser Art die Nachahmung der hexagonalen Symmetrie insofern noch weiter, als sie einen recht kleinen Winkel der optischen Axen besitzen, welcher an die optische Einaxigkeit eines hexagonalen Körpers erinnert. Herr Schrauf[3]) machte die Beobachtung, dass überhaupt rhombische Krystalle von hexagonalem Typus eine Beeinflussung ihrer optischen Elasticitätsaxen durch die Krystallgestalt zeigen. Wenn das Maximum der Elasticität mit der Zonenaxe des nahezu 120^0 messenden Prismas zusammenfällt, so sind mittlere und kleinste Elasticität, oder, was dasselbe ist, der mittlere und der grösste Brechungsexponent fast gleich. Oft ist bei heteromorphen Modificationen auch der Sinn der Doppelbrechung der gleiche, d. h. die sich entsprechenden Richtungen (z. B. erste Mittellinie eines rhombischen Krystalls und optische Axe eines hexagonalen Krystalls) sind beide entweder Richtungen der grössten oder der kleinsten optischen Elasticität.

---

[1]) Mol.-Phys. 1888, **1**, 398 bis 404 sind mehrere solche Beispiele angeführt. — [2]) Vergl. Anm. 8 a. S. 59. — [3]) N. Jahrb. Min. 1865; Derselbe, Physik. Mineralogie **2**, 302 (Wien 1868); Derselbe, Journ. pr. Chem. 1861, **83**, 360.

Einige Beispiele werden diese geometrischen und optischen Beziehungen heteromorpher Modificationen am besten erkennen lassen. — Dieselben sind beliebig herausgegriffen aus der Reihe der besser studirten Körper; manche absichtlich zu dem Zwecke gewählt, um sowohl Aehnlichkeiten, als auch Unterschiede hervortreten zu lassen. Noch grössere, fast bis zur Identität sich steigernde Aehnlichkeiten findet man bei den Gliedern der Feldspathgruppe, wo Orthoklas und Mikroklin einerseits, Natronorthoklas, Natronmikroklin und Albit andererseits geometrisch kaum von einander zu unterscheiden sind und nur im optischen Verhalten Abweichungen zeigen. Wollte man endlich dem Begriff des Polymorphismus weitere Grenzen gewähren, so könnte man als dimorph alle jene Körper bezeichnen, welche geometrisch enantiomorph sind. Hierzu würden dann die plagiëdrischen Hemiëder und die Tetartoëder des regulären, die trapezoëdrischen Tetartoëder des hexagonalen, die trapezoëdrischen Hemiëder des tetragonalen, die sphenoïdischen Hemiëder des rhombischen, endlich die Hemimorphieen des monoklinen Systems gehören. Die rechten und linken Körper dieser Reihen unterscheiden sich aber in ihren geometrischen Constanten absolut nicht; abweichend sind sie nur durch ihre entgegengesetzte Ausbildung, und in manchen Fällen auch noch dadurch, dass sie entweder im festen Zustande als Krystalle oder in Lösung in entgegengesetztem Sinne circularpolarisirend sind.

Zu der nachstehenden Tabelle selbst sei bemerkt, dass in derselben, wie üblich, $2V$ den wahren, $2E$ und $2H_a$ den scheinbaren spitzen Winkel der optischen Axen und zwar in Luft bezw. in Oel bedeuten. Die Bezeichnungen D (Natriumlinie) und r (roth) geben die bei der Bestimmung des Winkels der optischen Axen in Anwendung gekommene Lichtart an. Wo eine solche Angabe fehlt, ist der Werth auf weisses Licht bezogen.

Substanz		System	Geometrische Constanten	Winkelwerthe		Spaltbarkeit	Ebene der opt. Axen	Erste Mittellinie	Winkel der opt. Axen	Sinn der Doppelbr.
KNO_3		rhombisch	0,5910 : 1 : 0,7011	110 . $1\bar{1}0$	$60^0\ 36'$		100	Axe c	$2V_D = 7^0\ 12'$	negativ
		hexagonal	1 : 0,8257	$10\bar{1}0 . 01\bar{1}0$	$60^0\ 0'$					negativ
$Cu_2(OH)_3NO_3$		rhombisch	0,9217 : 1 : 1,1562	110 . $1\bar{1}0$	$85^0\ 20'$	001 . 100	010	Axe a		negativ
				110 . 001	$90^0\ 0'$					
		monoklin	0,9190 : 1 : 1,1402	110 . $1\bar{1}0$	$84^0\ 59'$	001 . 100	010	im stpf. β		negativ
			$\beta = 94^0\ 33'$	110 . 001	$86^0\ 39'$					
K_2SO_4		rhombisch	0,5727 : 1 : 0,7464	110 . $1\bar{1}0$	$59^0\ 36'$	001 . 010	100	Axe c	$2V = 66^0\ 54'$	positiv
				021 . 010	$33^0\ 49'$					
				111 . 110	$33^0\ 40'$					
		hexagonal		$10\bar{1}0 . 01\bar{1}0$	$60^0\ 0'$					
$CaCO_3$		rhombisch	0,6224 : 1 : 0,7206	110 . $1\bar{1}0$	$63^0\ 44'$	010	100	Axe c	$2V_D = 18^0\ 11'$	negativ
				111 . 110	$36^0\ 24'$					
				021 . 010	$34^0\ 55'$					
		hexagonal	1 : 0,8543	$10\bar{1}0 . 01\bar{1}0$	$60^0\ 0'$	$10\bar{1}1$				negativ
Al_2SiO_5	Andalusit	rhombisch	0,9861 : 1 : 0,7024	110 . $1\bar{1}0$	$89^0\ 12'$	110 . 100	010	Axe c	$2V_r = 84^0\ 30'$	negativ
	Sillimanit	rhombisch	0,970 : 1 : ?	110 . $1\bar{1}0$	$88^0\ 15'$	010	010	Axe c	$2V_D = 26^0$	positiv
	Cyanit	triklin	0,8994 : 1 : 0,7090	110 . $1\bar{1}0$	$82^0\ 35'$	100 . 010	beinahe ⊥ 100	beinahe ⊥ 100	$2V = 82^0\ 30'$	negativ
			$\alpha = 90^0\ 5'$,							
			$\beta = 101^0\ 2'$,							
			$\gamma = 105^0\ 44'$							
	Humit	rhombisch	1,0803 : 1 : 4,4013 [1])	110 . 100	$47^0\ 12'$	001	001	Axe b	$2H_{ar} = 78^0\ 13'$	p ti
				011 . 010	$12^0\ 48'$					

		$\beta = 90^0$	$01\bar{1}.010$	$17^0\ 39'$					
			111.100	$48^0\ 26'$					
Klino-humit	monoklin	1,0803 : 1 : 5,6588	110.100	$47^0\ 12'$	001	⊥ 010	Axe b	$2H_{ar} = 84^0 40'$	positiv
		$\beta = 90^0$	011.010	$10^0\ 1'$					
			111.100	$47^0\ 39'$					
$H_2Sr(C_4H_4O_6)_2 . 4H_2O$; Strontiumbitartrat	triklin	0,8861 : 1 : 0,8735	$0\bar{1}2.0\bar{1}0$	$76^0\ 0'$	010				
		$\alpha = 102^0\ 48'$	$0\bar{1}1.0\bar{1}0$	$57^0\ 48'$					
		$\beta = 113^0\ 7'$	100.001	$69^0\ 14'$					
		$\gamma = 74^0\ 20'$							
	monoklin	0,752 : 1 : 0,7066	$0\bar{1}2.0\bar{1}0$	$77^0\ 14'$					
		$\beta = 112^0\ 37'$	$0\bar{1}1.0\bar{1}0$	$56^0\ 53'$					
			100.001	$67^0\ 23'$	010				
$(C_6H_5)_3CH$, Triphenylmethan	α-rhombisch	0,5774 : 1 : 0,5958	$011.01\bar{1}$	$61^0\ 34'$	011	001	Axe b		positiv
			011.021	$19^0\ 30'$					
	β-rhombisch	0,7888 : 1 : 0,6959	$011.01\bar{1}$	$69^0\ 17'$		001	Axe b		
			011.021	$19^0\ 28'$					
$C_6H_3Cl(NO_2)$, 1.2.4 Dinitroparachlorbenzol	α-rhombisch	0,8086 : 1 : 0,7128	$110.1\bar{1}0$	$77^0\ 55'$		010	Axe c	$2E_r = 102^0 46'$	
	β-rhombisch	0,8346 : 1 : 0,3866	$110.1\bar{1}0$	$79^0\ 42'$	010	100	Axe b	$2E = 94^0 15'$	positiv
$C_8H_9 . NH_2 . HCl$, salzs. α-Metaxylidin	α-monoklin	0,9178 : 1 : 0,2873	$110.1\bar{1}0$	$84^0\ 56'$					
		$\beta = 94^0\ 14'$							
	β-monoklin	0,9807 : 1 : 0,9531	$110.1\bar{1}0$	$88^0\ 31'$					
		$\beta = 96^0\ 23'$							

1) Diese von der üblichen abweichende Stellung des rhombischen Humits mit $a > b$ ist darum gewählt worden, um den Vergleich mit den beiden monoklinen Modificationen bequemer zu machen.

Substanz	System	Geometrische Constanten	Winkelwerthe	Spaltbarkeit	Ebene der opt. Axen	Erste Mittellinie	Winkel der opt. Axen	Sinn der Doppelbr.
N O . C O C_6H_5 . H . C_2H_5, Aethylbenzhydroxamsäure	α-monoklin	1,4902 : 1 : 1,5302	100 . 10$\bar{1}$ 46⁰ 32′	10$\bar{1}$	010	beinahe	$2E_D = 117^0 0'$	negativ
		$\beta = 94^0\ 44'$	100 . 121 70⁰ 55′			⊥ 10$\bar{1}$		
			001 . 011 56⁰ 45′					
	β-monoklin	1,2367 : 1 : 1,3965	100 . 10$\bar{1}$ 43⁰ 25′	10$\bar{1}$	010	beinahe	$2E_D = 72^0 21'$	negativ
		$\beta = 94^0\ 21'$	100 . 121 67⁰ 50′			⊥ 10$\bar{1}$		
			001 . 011 54⁰ 19′					
C_6H_4 . OH . NO_2, 1 . 4 Paranitrophenol	α-monoklin	0,6796 : 1 : 0,3445	120 . 1$\bar{2}$0 106⁰ 19′	$\bar{1}$01	010			
		$\beta = 100^0\ 54'$						
	β-monoklin	0,6625 : 1 : 0,6849	120 . 1$\bar{2}$0 104⁰ 24′	$\bar{1}$11	010			
		$\beta = 103^0\ 23'$						
$C_6(CO_2 . C_2H_5)_2H_2(NH_2)_2$, p-Diamidoterephtalsäurediäthylester	hexagonal	1 : 0,6359	11$\bar{2}$0 . 2$\bar{1}\bar{1}$0 60⁰ 0′					
			10$\bar{1}$1 . 11$\bar{2}$0 59⁰ 10′					
	monoklin	0,6216 : 1 : 0,5516	110 . 010 61⁰ 22′		010			
		$\beta = 118^0\ 34'$	011 . 010 64⁰ 9′					
$(NH_4)_6C_{12}O_{12}$. 9 H_2O, melliths. Ammonium	α-rhombisch	0,5810 : 1 : 0,3531	110 . 010 59⁰ 52′	001				
	β-rhombisch	0,6461 : 1 : 0,3561	110 . 010 57⁰ 8′					
$C_7H_{12}O_6$. H_2O, Oxykamphoronsäure	α-monoklin	0,7828 : 1 : 0,6864	120 . 1$\bar{2}$0 112⁰ 20′	207 . 100	010	im stpf. β	$2H_a = 88^0 34'$	
		$\beta = 107^0\ 39'$						
	β-monoklin	0,7725 : 1 : 0,6406	120 . 1$\bar{2}$0 111⁰ 38′	100 . 010	⊥ 010	Axe b	$2H_a = 85^0 7'$	
		$\beta = 107^0\ 39'$						

II. Isomorphismus.

Gegenwärtig werden als isomorph solche Körper bezeichnet, deren geometrische Constanten einander ähnlich und deren chemische Formeln analog sind. Solche Körper haben die Fähigkeit sogenannte isomorphe Mischungen (Mischkrystalle) zu liefern, an welchen die Componenten in wechselnden Mengen Antheil nehmen können. Diese Fähigkeit wird als ein untrügliches Kennzeichen für den Isomorphismus betrachtet. Da aber für das Zustandekommen einer gemischten Krystallisation ein nahezu gleicher Grad der Löslichkeit erforderlich ist, so haben manche Forscher als ein für den Isomorphismus ebenso gültiges Kriterium die Erscheinung des Ueberwachsens angesehen, d. h. die Fähigkeit eines Körpers in der Lösung eines anderen unter Beibehaltung seiner Form fortzuwachsen, sogenannte Schichtkrystalle zu liefern.

Zur Geschichte des Isomorphismus.

Die Anfänge der Erkenntniss, dass eine ähnliche chemische Beschaffenheit zweier oder mehrerer Körper sich auch in der Aehnlichkeit ihrer Krystallformen wiederspiegelt, lässt sich weit zurück verfolgen [1]). Aller-

[1]) Die geschichtliche Seite der hier zu behandelnden Frage ist mehrfach zum Gegenstand von Abhandlungen oder einzelnen Kapiteln grösserer Werke gewählt worden. Zu den wichtigsten dürfen gezählt werden: Marx, Gesch. d. Crystallkunde, Carlsruhe 1825, XIV und 314 Seiten 8°. Fournet, Histoire de la Dolomie; Ann. soc. d'agricult. etc., Lyon 1847, **10**, 1 bis 135. Kopp, Gesch. d. Chemie 1844, **2**, 88, 396 und 405; 1847, **4**, 49 und 204. Riedel, Kurze Betrachtungen über den Isomorphismus der Körper; Jahresb. über die höhere Bürgerschule zu Frankfurt a. O. 1852. Mendelejew, Der Isomorphismus in Verbindung mit anderen Beziehungen der Krystallform zur Zusammensetzung, St. Petersburg 1856, VII u. 234 Seiten, 8° (Sonderabdruck aus Górnyi Journál 1855, **3**, 229 u. 405), russisch. F. v. Kobell, Gesch. d. Mineralogie von 1650 bis 1860, München 1864, 316 bis 331. G. Rose, Zur Erinnerung an E. Mitscherlich, Zeitschr. d. geol. Ges. 1864, **16**, 21 bis 72. E. Wohlwill, Entdeckung d. Isomorphismus; Zeitschr. f. Völkerpsych. und Sprachwiss. von Lazarus u. Steinthal 1865, **4**, 1 bis 67. G. Rose, Ueber die Entdeckung d. Isomorphie; Zeitschr. geol. Ges. 1868, **20**, 621 bis 630. Kopp, Die Entwickelung der Chemie in der neueren Zeit, München 1873, 396 ff. Rammelsberg, Handb. Mineralchemie, 2. Aufl., Leipzig 1875, 1. Thl., S. 50 bis 100. Arzruni, v. Fehling's Handwörterb. d. Chem. 1879, **3**, 844. Alois Schwarz, Isomorphismus und Polymorphismus der Mineralien, Mährisch-Ostrau 1884. Fock, Einleitung in die chem. Krystallogr., Leipzig 1888, 57 bis 91. Kürzere Angaben finden sich in allen Lehr- und Handbüchern der Chemie und Mineralogie, sowie in den physikalischen Wörterbüchern von Fischer, 1825, **9**, Artikel Krystallisation; von Gehler (neue Bearbeitung), Leipzig 1830, **5**, 1349, Artikel Krystallogenie von Gmelin; im Handwörterb. d. Chem. von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Braunschweig 1850, **4**, 150, Artikel Isomorphismus von Th. Scheerer u. s. w.

dings liegt in solchem Falle die Versuchung nahe, einem Autor Gedanken, die er nur dunkel geahnt oder überhaupt nicht gehabt hat, zuzuschreiben und man läuft Gefahr ähnlich zu verfahren, wie es manche Commentatoren klassischer Werke der Kunst nicht selten thun.

Es ist schon (vergl. S. 4) von Domenico Guglielmini's Beobachtung, dass verschiedene Salze sich durch ihre Krystallgestalt von einander unterscheiden lassen, die Rede gewesen. Ungefähr ein Jahrhundert später war es Haüy, der das Princip aufstellte, dass gleiche Form auf gleiche, ungleiche Grundform auf ungleiche Zusammensetzung schliessen lasse. Er dehnte es allerdings nicht auf die regulär krystallirenden Substanzen, seine „formes limites“, aus, unter denen ihm Körper von der verschiedenartigsten Zusammensetzung bekannt waren. Indessen hatten schon vor Haüy zahlreiche Erfahrungen gelehrt, dass auch anderen Systemen angehörende Körper, trotz von einander abweichender Zusammensetzung, gleiche Gestalten aufweisen können, oder auch die Fähigkeit besitzen zusammen zu krystallisiren. Nach H. Kopp[1]) stammen die ersten hierauf bezüglichen Beobachtungen aus der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts, vielleicht auch aus einer weiter zurückliegenden Zeit her. J.-B. L. de Romé de l'Isle[2]) ist aber der Erste gewesen, welcher feststellte, dass Mischungen von Kupfer- und Eisenvitriol in der Gestalt des letzteren krystallisiren. Diese Thatsache bestätigte einige Jahre später Nicolas Leblanc[3]) und verschaffte ihr durch ausgedehnte Versuche auch an anderen Salzen eine grössere Bedeutung. Er zeigte u. a., dass die Thonerde des Alauns durch Eisenoxyd ersetzt werden kann, ohne eine Aenderung der Krystallform hervorzurufen. Aehnliche Beobachtungen machte Vauquelin[4]) am Alaun, in welchem er die Möglichkeit eines theilweisen Ersatzes von K durch NH_4 feststellte. Später zeigte Gay-Lussac[5]), dass nicht nur beide Alaune enthaltende Lösungen gemischte Krystallisationen von sehr wechselnder Zusammensetzung liefern, sondern auch dass ein Krystall des einen Alauns in der Lösung des anderen fortwächst. Er führte diese Erscheinung auf die gleiche Form der Molekel beider Salze zurück. Die ersten eingehenden Untersuchungen über die Erzeugung von Mischkrystallen rühren wohl von Bernhardi[6]) her, der zugleich auch die

---

[1]) Entwickelungsgesch. der Chemie, München 1873, 399. — [2]) Essai de cristallographie etc., Paris 1772, 67. — [3]) De la cristallotechnie. Bull. soc. philomatique 1801 (an IX), Nr. 50, 11; Journ. de phys. 1802, **55**, 300 bis 313 (S. 301 und ff. sind durch Versehen des Setzers mit 297 u. ff. paginirt) enthalten nur Auszüge. Die Originalarbeit erschien gesondert 1802, 88 Seiten in 12°, mit 3 Tafeln, ist aber in keiner der grösseren Bibliotheken Deutschlands zu finden und ist mir daher leider unbekannt geblieben. Als Vorgänger von Leblanc und in derselben Richtung wie er thätig nennt Herr Wohlwill (Zeitschr. f. Völkerpsychol. etc. 1865, **4**, 20 und Inaug.-Diss. Göttingen 1860, daraus auszugsweise in Ann. Chem. Pharm. 1860, **114**, 181) einen anderen französischen Chemiker, Monnet. H. Kopp erwähnt in seiner Gesch. d. Chem. die betreffenden Versuche dieses Gelehrten nicht. Nach Herrn Wohlwill's Angaben (Ann. Chem. Pharm. l. c.) waren gemischte Vitriole dem Basilius Valentinus (Anfang des 15. Jahrh.) und auch Henkel (1679—1744) bekannt. Monnet bekennt sich als Schüler des Letzteren. Seine Versuche sind im „Traité de la vitriolisation et de l'alunation“ 1769 (nach Herrn Wohlwill: Préface, V) niedergelegt. Das genannte Werk war mir nicht zugänglich. — [4]) Ann. chim. 1797, **22**, 258 bis 278, speciell 268. — [5]) Ann. chim. phys. 1816, **2**, 176 bis 182. — [6]) Gehlen's Journ. 1809, **8**, 360 bis 423.

Beobachtung machte, dass verschiedene Substanzen einerlei Formen haben können, und zwar auch „unregelmässige“, d. h. nicht zum „regelmässigen“ (regulären) System gehörende, z. B. Magnesium- und Zinkvitriol. Er beobachtete ferner, dass eine Substanz eine andere aufnehmen und ihr ihre Form mittheilen kann. So krystallisiren Gemische von Kupfer- und Eisenvitriol bald in der Gestalt des einen, bald des anderen Salzes, Zink- und Eisenvitriol bezw. Kupfervitriol aber fast ausschliesslich in der Form der beiden letzteren, selbst bei vorherrschender Menge des Zinksalzes. Bucholz stellte analytisch fest, dass 13 Thle. Kupfervitriol auf 87 Thle. Zinkvitriol ausreichen, um den Mischkrystallen die dem ersteren Salze eigene Form zu geben.

Bernhardi knüpft daran Betrachtungen, die wir hier nicht weiter verfolgen wollen, da sie gegenwärtig werthlos sind, indem sie zu einer Zeit angestellt wurden, in welcher die Erkenntniss des ursächlichen Zusammenhanges weit hinter der Schärfe der Beobachtung zurückgeblieben war. — Wichtiger als diese Versuche sind diejenigen von F. S. Beudant, welcher in einer grossen Zahl von Arbeiten[1]) das Thema der gemischten Krystallisationen und der Veränderlichkeit der Form durch fremde Beimischungen behandelt. Er ist auch der Erste, der die Bedingungen bei der Bildung der Krystalle studirt und zur Erkenntniss gelangt, dass die Mischkrystalle sich auffassen lassen als „mélanges chimiques ou association non mécanique en proportion indéfinie[2])“, eine Auffassung, welcher sich auch Brochant de Villiers[3]) anschloss und welche sich mit der gegenwärtigen beinahe deckt. Beudant erhielt Mischkrystalle von Eisen- und Zinkvitriol sowohl in der Form des einen, als auch des anderen dieser Salze und bestimmte einerseits das Minimum der Eisenverbindung, welches ausreicht, um den Mischkrystallen die Gestalt des Eisenvitriols zu verleihen, andererseits das Maximum desselben Salzes, welches in Mischkrystallen von der Form des Zinkvitriols enthalten sein kann. Er erhielt ferner Mischkrystalle von Kupfer-, Zink- und Eisenvitriol mit 21 Proc. des ersten, 75 Proc. des zweiten und nur 4 Proc. des dritten Salzes, die dennoch die Gestalt des letzteren annahmen; er stellte endlich Mischungen der genannten drei Salze mit den

---

[1]) Ann. d. mines 1817, **2**, 1 bis 32 (auch Ann. chim. phys. 1817, **4**, 72; Schweigg. Journ. 1817, **19**, 462. Thomson's Ann. of philos. 1818, **11**, 262); Ann. chim. phys. 1817, **7**, 399 (auch Schweigg. Journ. 1818, **24**, 110). Die wichtigste Arbeit ist: Rech. s. les causes qui peuvent faire varier les formes cristallines d'une même substance minérale, Ann. des mines 1818, **3**, 239 bis 274 und 289 bis 344 (auch Ann. chim. phys. 1818, **8**, 5 bis 52). — [2]) Die betreffende Stelle, Ann. d. mines 1818, **3**, 254, note, verdient wiedergegeben zu werden: „Je n'ai adopté l'expression de mélange chimique que pour mieux faire comprendre et pour distinguer, par une indication particulière, une association chimique de corps qui a des caractères différens des autres associations chimiques auxquelles je donne le nom de combinaisons chimiques, mais je ne prétends . . . rien préjuger sur la question de savoir si ces corps qui se tiennent réunis, en des proportions qui peuvent varier à l'infini, sont réellement combinés ou simplement melangés . . . Du reste ces mélanges chimiques seront, si l'on veut, des combinaisons et non des mélanges . . . on peut les appeler combinaisons indéfinies . . . et le composé résultant participe toujours plus ou moins des proprietés de l'un ou de l'autre composant“. — [3]) „De la cristallisation“ im „Dictionnaire des sciences naturelles“, Strasbourg 1819, auch gesondert erschienen VII und 206 Seiten 8°, mit 16 Tafeln. Vergl. S. 185.

Sulfaten des Magnesiums und Nickels dar. Besonders auffallend war aber ein Versuch von Wollaston[1]), dem es gelang, Zink- und Kupfervitriol in Mischkrystallen von der Gestalt des Eisenvitriols zu erhalten, obwohl von diesem letzteren in der Mischung keine Spur enthalten war. Seine Abhandlung ist auch in anderer Hinsicht wichtig, da in derselben der bis dahin für rhomboëdrisch gehaltene Eisenvitriol richtig als monoklin erkannt wird. Zugleich wird bewiesen, dass die Formen der Mischkrystalle von Eisenvitriol mit den übrigen Sulfaten nicht genau derjenigen des reinen Eisensalzes gleich sind. Wollaston will die Mischkrystalle nicht mit den Einschlüssen des Sandes von Fontainebleau vergleichen, sondern betrachtet sie als innigere Verbindungen, weil sie durchsichtig und homogen sind.

Dass die wechselnde Zusammensetzung nicht nur künstlich erzeugten Krystallen aus gemischten Lösungen mehrerer Salze eigen ist, hatten zahlreiche Analysen von Mineralen gelehrt, welche ihrer Form nach derselben Species zugezählt wurden. Klaproth[2]) und Vauquelin[3]) zeigten, dass die Bestandtheile der Granaten weder ihrer Menge, noch ihrer Natur nach constant sind, dass es solche Arten giebt, welche neben Thonerde Eisenoxyd, neben Kalk noch Magnesia, Manganoxydul, Eisenoxydul enthalten, dass ihr Gehalt an Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. ein wechselnder ist. Drappier[4]), Berthier[5]), Collet-Descostils[6]) führten aus, dass auch Calcite und Siderite („Stahlsteine") nicht immer reine Verbindungen darbieten, indem die ersten häufig ausser Kalk noch Eisenoxydul, Manganoxydul und Magnesia, die Spatheisensteine ausser dem Eisencarbonat noch die Carbonate der drei anderen Metalle enthalten. Dass Proust daraus den Schluss zog, Calcit sei überhaupt nicht reines Calciumcarbonat, ist bereits erwähnt worden (vergl. S. 26). Der bereits besprochene Streit um die Zusammensetzung des Aragonits (vergl. S. 25 ff.) erwies ebenfalls, dass das so bezeichnete Mineral nicht nur bald frei von Strontium, bald strontiumhaltig sein könne, sondern auch, dass diese entbehrliche Beimengung quantitativ Schwankungen unterworfen sei. Einen Schritt weiter that J. N. Fuchs[7]). Er merkte, dass die Resultate der Analyse eines von ihm Gehlenit benannten tiroler Minerals, in welchem er Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Eisenoxyd und Wasser fand, nur dann der „Lehre von den bestimmten chemischen Verhältnissmengen" genügen würden, wenn die Sauerstoffmengen des Kalkes und Eisenoxydes zu-

---

[1]) Thomson's Ann. of philos. 1818, **11**, 283 bis 286; auch Ann. chim. phys. 1818, **7**, 393 u. Schweigg. Journ. 1818, **24**, 102. — [2]) Beiträge z. chem. Kenntn. d. Mineralkörper 1795 bis 1815, 6 Bände 8°, **2**, 16 bis 25, 239 bis 244; **5**, 131 bis 143. — [3]) Die Originalarbeit von Vauquelin habe ich nicht auffinden können. Dieselbe wird erwähnt in Berthollet's Stat. chim. 1803, **1**, 442; in Kopp's Gesch. d. Chem. 1844, **2**, 93 und Entw.-Gesch. d. Chemie 1873, 399. — [4]) Ann. chim. 1805 (an XIV), **56**, 300 bis 315. Da der Siderit wie Calcit rhomboëdrisch ist oder in derben Massen nach dem Rhomboëder spaltet, so wäre (aus den Analysen) zu schliessen, dass „les caractères minéralogiques, tirés de la forme, ne sauraient suffire pour la détermination des espèces". — [5]) Ann. chim. 1806, **58**, 87 bis 91. „Les carbonates de chaux, de magnésie, de fer et de manganèse peuvent se trouver en proportions variées dans la nature." — [6]) Ann. chim. 1806, **58**, 149. — [7]) Schweigg. Journ. 1815, **15**, 377 oder Gesamm. Schriften, redig. von C. G. Kaiser, München 1856, 3.

sammen genommen werden. Das Eisenoxyd ist, nach ihm, beim Gehlenit „kein wesentlicher, sondern bloss ein vicariirender Bestandtheil, ein Stellvertreter für ebenso viel Kalk, welcher bei der Abwesenheit des Eisenoxydes zur Ergänzung noch vorhanden sein müsste, um mit den übrigen Bestandtheilen in das gehörige Verhältniss zu treten". Wie wichtig der Standpunkt von Fuchs auch ist, traf er beim Gehlenit insofern nicht das Richtige, als hier die vicariirende Vertretung sich auf zwei Oxyde bezieht, welche auch zu jener Zeit als nicht analog zusammengesetzt aufgefasst wurden: Kalk war CaO_2, Eisenoxyd — FeO_3.

Diese zahlreichen Thatsachen zu Gunsten der Existenz von „Verbindungen nach wechselnden Verhältnissen" mussten naturgemäss auch Erklärungen der Erscheinung veranlassen, die denn auch nicht ausblieben, in den wenigsten Fällen aber übereinstimmend ausfielen. Während Berthollet[1]) sich überhaupt auf den Standpunkt weitestgehender Negation hinsichtlich der constanten Mengenverhältnisse stellt, Haüy dagegen sein ganzes System auf der Beständigkeit der Zusammensetzung aufbaut, manchen Beimengungen, wenn sie auch quantitativ überwiegen, keine gestaltverändernde Wirkung beimisst, oder umgekehrt, in einer ihrem Gewichte nach gänzlich zurücktretenden Beimengung die maassgebende, formverleihende Verbindung erblickt, constatirt Berthier nur die Thatsache, lässt Vauquelin[2]) es unentschieden, ob z. B. im Aragonit das Strontiumcarbonat chemisch gebunden oder als Verunreinigung vorkommt. Ebenso verhält sich Beudant (vergl. S. 79, Anm. 2) bei der Aufstellung seiner „mélanges chimiques". Andere Forscher, wie Bernhardi[3]), Stromeyer[4]), Hausmann[5]), Gay-Lussac[6]) und Fuchs[7]), theilweise den Ansichten Werner's[8]) folgend, erkennen die Beeinflussung der Gestalt eines Körpers selbst durch geringe Beimengungen an, welche nach Gay-Lussac nicht immer zufällig, nach der Meinung von Stromeyer und Hausmann wesentlich sind. Die gestaltbedingende Function derselben steht für Stromeyer ausser Zweifel, da selbst kleine Mengen einer mit einem grossen Krystallisationsvermögen begabten Substanz andere Substanzen, mit denen sie sich chemisch verbindet, gleichsam zwingen kann, ihre Krystallform anzunehmen[9]). Nach ihm, sowie nach Hausmann und Gay-Lussac folgen auch diese kleinen Mengen dem Gesetze der constanten Proportionen[10]). Fuchs dagegen (vergl. S. 80) sieht in diesen Beimengungen nichts Selbstständiges, sondern nur Ergänzungen der wesentlichen Theile einer Verbindung zu einem einfacheren stöchiometrischen Ausdruck.

Dass nicht nur Gemenge nach wechselnden Verhältnissen eine Gestalt besitzen können, die einer der Componenten in reinem Zustande eigen

---

[1]) Essai de stat. chim. 1803, **1**, 433 bis 449. — [2]) Ann. chim. 1814, **92**, 311 bis 318. — [3]) Gehlen's Journ. 1809, **8**, 360 bis 423. — [4]) Gilbert's Ann. 1813, **43**, 231 bis 235; 1816, **54**, 239 bis 244. — [5]) Schweigg. Journ. 1815, **13**, 362 bis 370. — [6]) Ann. chim. phys. 1816, **2**, 176 bis 182. — [7]) Schweigg. Journ. 1817, **19**, 113 oder Gesamm. Schriften 1856, 22 bis 30. — [8]) Fuchs, Gesamm. Schriften 29. — [9]) Gilbert's Ann. 1813, **43**, 234. Aehnlich äussert sich Hausmann in Comment. recent. soc. reg. scient., Gotting. 1813, **2**, 41. — [10]) Stromeyer führt (Gilbert's Ann. 1816, **54**, 239) an, dass sich der Strontiumgehalt der Aragonite auf bestimmte Proportionen zurückführen lasse, wie er auch bei Bitterkalken schon sieben verschiedene Verhältnisse dieser Art kennt.

ist, dass vielmehr zwei von einander vollkommen unabhängige Verbindungen, dazu noch solche, die nicht im regulären Systeme krystallisiren, ähnliche Gestalten darbieten können, zeigte Bernhardi (vergl. S. 79) am Zink- und Magnesiumvitriol. Aber auch früher hatte Werner[1]) schon auf die Aehnlichkeit der Formen des Apatits mit denen des Pyromorphits hingewiesen, welche ihn im ersteren dieser Minerale, noch bevor es von Klaproth analysirt worden war, die bereits im Pyromorphit erkannte Phosphorsäure vermuthen liess: „Es bleibt also die Phosphorsäure allein übrig, die man in diesen Krystallen vermuthen und mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthen kann, da sie ja, wie bekannt, im Mineralreiche wirklich vorkommt, z. B. im Grünbleierze. Dass das Grünbleierz sich auch sechsseitig säulenförmig krystallisirt, kann ich doch als unterstützenden Vermuthungsgrund hier nicht unangeführt lassen.“ Bemerkenswerth ist besonders aber der Nachsatz, der von der Schärfe des Denkens, sowie von der divinatorischen Gabe Werner's zeugt: „denn wir dürften wohl mit der Zeit einige Beziehung gewisser Krystallisationen auf gewisse Mischungen und Bestandtheile, besonders Säuren, finden“ (l. c., 1788, **1**, 93).

Ein weiteres Beispiel von ähnlicher Gestalt verschieden zusammengesetzter Körper lieferte Proust[2]), als er erkannte, dass in manchen Rothgültigerzen neben Silber und Schwefel noch Antimon, in anderen Arsen enthalten sei, nachdem schon Werner dunkle und lichte Rothgültigerze unterschieden hatte. Von besonderer Bedeutung war aber der von Gehlen[3]) geführte Nachweis, dass der Strontianit vollkommen von der Form des Aragonites sei, was eingehendere Untersuchungen von J. N. Fuchs[4]) bestätigten. Letzterer zeigte ferner, dass auch Witherit und Cerussit in die „Sippschaft“ des Aragonites gehören. Auch sieht er diese Thatsache nicht als isolirt an, sondern knüpft an dieselbe Betrachtungen von der grössten Tragweite. „Die Vergleichung ähnlicher Krystallisationen verschiedenartiger Körper möchte für den Krystallographen sowohl, als für den Chemiker nicht ohne Nutzen sein. . . . Der Chemiker bekommt dadurch manchmal Winke über die innere Beschaffenheit der Körper. Wenn auch viele Körper, deren Krystallisationen Aehnlichkeit mit einander haben, in ihrer Mischung gar nichts gemein haben, so giebt es doch viele, welche mit dieser Aehnlichkeit wenigstens einen gemeinschaftlichen Bestandtheil verbinden und der folglich dadurch verrathen wird. So haben, um noch ein Beispiel anzuführen, der Schwerspath, Cölestin und Bleivitriol sehr ähnliche Krystallisationssysteme und als einen gemeinschaftlichen Bestandtheil die Schwefelsäure. Die Krystallisation scheint sich überhaupt mehr an die sauren als an die basischen Bestandtheile zu binden.“

Gegenwärtig, da uns die Erscheinung des Isomorphismus und die Hauptbedingungen, unter welchen sie vorausgesetzt werden kann, geläufig sind, erscheint es fast unbegreiflich, dass keiner von den vielen mit der Beziehung zwischen der Zusammensetzung und der Krystallgestalt sich befassenden Forschern noch einen fast naturnothwendigen Schritt weiter

---

[1]) Bergmänn. Journ. 1788, **1**, 76 und 1790, **2**, 74. — [2]) Journ. de phys. 1804, **59**, 404, 407. — [3]) Schweigg. Journ. 1814, **11**, 398. — [4]) Gesammelte Schriften 30.

gegangen ist, sondern sie alle befangen vor dem Thore stehen blieben, durch welches sie in ein weites Gebiet erfolgreicher und ergiebiger Forschung gelangt wären. Dem Genius eines Unbefangenen, mit den Ergebnissen der Forschung seiner Vordermänner Unbekannten, in die Krystallographie kaum Eingeweihten war es vorbehalten, diesen Schritt in das verborgene Reich zu thun. Eilhardt Mitscherlich machte seine grosse Entdeckung, ohne sich „um das zu kümmern, was von Anderen in dieser Hinsicht geleistet war“ [1]), er hätte sie — und es ist dies keine paradoxe Behauptung — selbst dann gemacht, wenn überhaupt nichts vor ihm in dieser Richtung geschehen wäre. Erst bei der Ausarbeitung seiner Beobachtungen hat er diejenigen seiner Vorgänger berücksichtigt. Die ersten Wahrnehmungen über die Aehnlichkeit der Krystallform analog zusammengesetzter Verbindungen machte Mitscherlich bekanntlich bei seiner Untersuchung der Phosphor- und Arsensäure, von denen er sowohl einfache, als auch Doppelsalze darstellte [2]). Die sich entsprechenden Kalium-, Ammonium- und Natriumverbindungen beider Säuren zeigten auch durchaus ähnliche (oder, wie er ursprünglich meinte, gleiche) Formen, ebenso die analog zusammengesetzten Kalium- und Ammoniumsalze. Es waren dies die Verbindungen: H_2KPO_4, $H_2NH_4PO_4$, $H(NH_4)_2PO_4$, $HNa_2PO_4 . 12 H_2O$, $HKNaPO_4 . 7 H_2O$, $HNH_4NaPO_4 . 4 H_2O$ und $H_2NaPO_4 . H_2O$ und die entsprechenden Arsenate [3]). Mitscherlich wies bei dieser Gelegenheit auf die Gleichheit der Formen der Sulfate von Baryum, Strontium und Blei, der Carbonate des Calciums, Eisens und Mangans, sowie der Mischungen mehrerer Carbonate, „welche nicht nach festen Verhältnissen verbunden sind“, z. B. des Calciumcarbonates mit dem Eisencarbonat oder mit dem Magnesiumcarbonat, oder dieses letzteren mit dem Mangancarbonat hin. Den Hauptgegenstand seiner ersten Abhandlung bildet die Untersuchung der Sulfate der zweiwerthigen Elemente der Magnesium-Eisenreihe, der sogenannten Vitriole, sowie der Doppelsulfate derselben Elemente mit Kalium und Ammonium. Dass Mitscherlich die Oxyde dieser Elemente als aus einem Atom Metall und zwei Atomen Sauerstoff zusammengesetzt betrachtete, dass er das Ammoniak mit zwei Molekeln Wasser als einem Atom Kaliumoxyd äquivalent ansah, dass er dem Eisen- und dem Kobaltvitriol einen unrichtigen Wassergehalt (sechs statt sieben Molekel) zuschrieb [4]), ändert an sich

---

[1]) G. Rose, Zeitschr. geol. Ges. 1868, **20**, 626. Er fügt hinzu: „Die Arbeiten von Gay-Lussac, Bernhardi, Fuchs und Beudant kannte ich damals gar nicht; ich hatte in den Vorlesungen von Weiss nichts darüber gehört und selbst nichts gelesen und ebensowenig Mitscherlich. Wir hatten ganz selbstständig gearbeitet.“ — [2]) Abh. Berl. Akad. 1818/19 (9. Dec. 1819); auch Ann. chim. phys. 1820, **14**, 172 bis 190 in umgearbeiteter Form und mit vielen Vervollständigungen. Ausführliches über die Phosphate und Arsenate erschien erst später Ann. chim. phys. 1821, **19**, 350 bis 419 (aus den Abh. der Akad zu Stockholm abgedruckt). — [3]) Dass bei dieser Gelegenheit sich $H_2NaPO_4 . H_2O$ als dimorph erwies und zur Entdeckung dieser Erscheinung führte, ist schon erwähnt worden (vergl. S. 30). — [4]) Diesen Irrthum führt G. Rose (Zeitschr. geol. Ges. 1864, **16**, 23, Anm.) auf den Umstand zurück, dass $FeSO_4 . 7 H_2O$ die letzte Wassermolekel erst bei einer zwischen 200 und 300^0 liegenden Temperatur verliert, worauf Mitscherlich selbst später (Pogg. Ann. 1830, **18**, 152) hinwies. Dass das mit dem Kaliumoxyd isomorphe Ammoniumoxyd nicht aus Ammoniak mit zwei, sondern mit einem Wasser verbunden besteht, hob ebenfalls Mitscherlich selbst hervor (Pogg. Ann. 1833, **28**, 448).

wenig an dem hohen Werth seiner bahnbrechenden Beobachtungen. Er erkannte, dass Kupfer- und Manganvitriol, Eisen- und Kobaltvitriol, Magnesium-, Zink- und Nickelvitriol drei gesonderte Klassen von Sulfaten darbieten, unterschieden durch ihre Krystallform, und schrieb ihnen einen verschiedenen Wassergehalt zu. Die erste Gruppe, triklin krystallisirend, weist fünf, die zweite, dem monoklinen System angehörend, sechs, und die dritte, mit rhombischer Symmetrie, sieben Molekel Wasser auf. Sobald sie aber Mischkrystalle bilden, können sie mit einem der einen oder beiden Componenten nicht eigenen Wassergehalt krystallisiren, nach welchem sich auch deren Form richtet.

Ausser den bereits von Bernhardi, Beudant und Wollaston dargestellten Mischungen gelang es Mitscherlich, noch solche von Kupfer- und Magnesium- bezw. Nickelsulfat, von Mangan- und Zink- bezw. Magnesiumsulfat, sämmtlich in der monoklinen Form des Eisenvitriols und, wie er meinte, mit $6\,H_2O$ krystallisirend, ferner 13 Doppelsalze der sieben Vitriole mit Kalium- bezw. Ammoniumsulfat (deren Formgleichheit unter sich ihm auch nicht entgangen war) zu erhalten [1]). Aus seinen Beobachtungen schloss Mitscherlich, dass, wenn verschiedene Oxyde, mit derselben Säure verbunden, gleich gestaltete Salze liefern, diese Oxyde auch für sich isomorph sein müssen. Für diejenigen, die an der Zusammensetzung der Vitriole theilnehmen, konnte er es nicht nachweisen, da er sie nicht deutlich krystallisirt bekam. Hingegen zeigte er die Berechtigung seiner Annahme durch den Umstand, dass Magnetit, Spinell und Gahnit, Thonerde und Eisenoxyd in ihren Verbindungen mit Kalium- bezw. Ammonium und Schwefelsäure (den sogenannten Alaunen), oder mit einer und derselben Säure überhaupt, endlich auch für sich krystallisirt (Korund und Hämatit) genau gleiche oder sich entsprechende Krystallformen besitzen. Das Zustandekommen von Mischungen entsprechend zusammengesetzter Salze nach wechselnden Verhältnissen veranlasste Mitscherlich anzudeuten, dass viele Minerale mit wechselnder Zusammensetzung, aber constanter Form, wie die Granaten, Amphibole, Pyroxene und viele andere, die anscheinend den Gesetzen der Chemie widersprechen, sich als solche Mischungen auffassen lassen dürften — eine Voraussetzung, welche denn auch alsbald durch die Untersuchungen des Grafen von Trolle-Wachtmeister, P. A. von Bonsdorff's und H. Rose's, später auch durch diejenigen Walmstedt's am Olivin eine glänzende Bestätigung erfuhr [2]).

Von hoher Bedeutung war Wollaston's, auch von Mitscherlich durch weitere Beispiele unterstützte Beobachtung des Zustande-

---

[1]) $K_2Mg(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $K_2Cu(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $K_2Fe(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $K_2Co(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $K_2Zn(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $K_2Ni(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 . 6\,H_2O$, ferner das Kalium-Cadmiumsulfat, sowie mehrere Mischungen der Kalium- bezw. Ammonium-Doppelsalze. — [2]) Trolle-Wachtmeister, Pogg. Ann. 1824, **2**, 1 bis 38. v. Bonsdorff, Schweigg. Journ. 1822, **35**, 123 bis 162 (auch Ann. chim. phys. 1822, **20**, 5 bis 34). H. Rose, ibid. 1822, **35**, 86. Ursprünglich erschienen alle drei Arbeiten in Kongl. Vet. Akad. Handl. Stockholm in den Jahren 1820 und 1821 und wurden referirt in Berz. Jahresb. 1822, **1**, 72 u. 73. Walmstedt, Pogg. Ann. 1825, **4**, 198. Vergl. auch über N. Nordenskiöld, Berz. Jahresb. 1822, **1**, 72.

kommens der Eisenvitriolform bei Mischungen, die keine Spur dieses Salzes enthielten. Dadurch wurde die Ansicht Haüy's umgestossen; denn nicht nur passte diese Form in den Rahmen seiner „formes limites" nicht, sondern liess sich nicht einmal durch die formgebende Wirkung des nicht vorhandenen Eisenvitriols erklären. Eine logische Folge der Annahme Haüy's ist, dass alle Mischungen, ob sie den wirksamen Bestandtheil in grösserer oder geringerer Menge enthalten, nicht ähnliche, sondern identische Formen zeigen müssen. Dieser Ansicht huldigten auch Beudant, Brochant und Vauquelin, ebenso Bernhardi und Weiss. „Wäre das Urtheil der französischen Akademie, sagt Mitscherlich, gegründet, so wäre uns für immer die Hoffnung entrissen, ein festes und mathematisches Verhältniss zwischen der Chemie und den Krystallisationen zu entdecken; doch ich hoffe, durch zwei Reihen von Versuchen den Ausspruch der französischen Akademie vollständig widerlegen zu können" [1]). In seiner ersten Arbeit führt Mitscherlich Winkelmessungen nicht an und spricht sich auch nicht entschieden darüber aus, ob er ein Anhänger der absoluten Identität der Gestalten ähnlich zusammengesetzter Salze ist. Und doch hatte Wollaston [2]) schon längst darauf hingewiesen, dass von den rhomboëdrischen Carbonaten beim Calcit der Rhomboëderwinkel $105^0\,5'$, beim Bitterspath (Dolomit) $106^0\,15'$ und beim Siderit 107^0 beträgt. Man nimmt wohl, bemerkt er (Philos. Trans. Roy. Soc. 1812, **1**, 160), den Würfel, das Oktaëder, das Rhombendodekaëder etc. als verschiedenen Substanzen zukommend an; unwahrscheinlich ist es aber, dass zwei chemisch verschiedene Substanzen ein Rhomboëder von 105^0 besitzen sollten. Inzwischen hatte auch Malus [3]) durch sorgfältige Beobachtungen genau dieselben Winkelwerthe wie Wollaston gefunden, ebenso Biot [4]), der zugleich die Verschiedenheit der Brechungsexponenten (oder der Doppelbrechung) des Calcits und Dolomits (von Traversella) erwies. Erst in seiner zweiten Abhandlung [5]), in welcher er auch zum ersten Male den Ausdruck isomorph [6]) gebraucht, nimmt Mitscherlich Stellung zu Gunsten der Nichtidentität der Gestalten isomorpher Körper. Indessen glaubt er dieselbe nicht auf alle Fälle ausdehnen zu dürfen, sondern ausnahmsweise annehmen zu müssen, z. B. für die rhomboëdrischen Carbonate, für $H(NH_4)_2PO_4$ und $H(NH_4)_2AsO_4$ u. s. w. Schon in dieser Abhandlung vermehrt er durch neue Beobachtungen die Fälle von Isomorphie. Ausser den bekannten Alaunen: $KAl(SO_4)_2 . 12 H_2O$, $NH_4Al(SO_4)_2 . 12 H_2O$ und dem kurz vorher von Faraday [7]) dargestellten $KCr(SO_4)_2 . 12 H_2O$ erwähnt er: $KFe(SO_4)_2 . 12 H_2O$, $NH_4Fe(SO_4)_2 . 12 H_2O$, $NH_4Mn(SO_4)_2 . 12 H_2O$ und $NH_4Cr(SO_4)_2 . 12 H_2O$ (l. c. 380 Anm.). betrachtet als Hauptmerkmal für isomorphe Körper ihre Fähigkeit, sich nicht nach bestimmten Proportionen,

---

[1]) Ann. chim. phys. 1820, **14**, 180 und Abh. Akad. Berl. 1818/19, 434. Diese Worte beziehen sich auf das Urtheil, welches Haüy, Brochant und Vauquelin vor der Pariser Akademie über Beudant's Arbeit (Ann. des mines 1818, **3**, 239 und 289) abgaben. — [2]) Philos. Trans. R. Soc. 1802, **2**, 385; 1812, **1**, 159; vergl. auch 1809, **2**, 256. — [3]) Die Arbeit von Malus erschien in Mém. Acad. Paris. Sie ist mir nicht zugänglich gewesen. — [4]) Ann. chim. phys. 1820, **14**, 192 bis 198. — [5]) Ann. chim. phys. 1821, **19**, 377 bis 382. — [6]) ibid. 351. — [7]) Wo Faraday darüber veröffentlicht hat, habe ich nicht ausfindig machen können.

sondern nach wechselnden Verhältnissen zu verbinden und Mischkrystalle zu liefern, begründet Gruppen isomorpher Oxyde, wie z. B. derjenigen von Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Zn einerseits, von Ba, Sr, Pb andererseits, weist nach, dass zu dieser letzteren auch Ca hinzugehört und hebt hervor, dass die Körper beider Gruppen nur deswegen nicht zu vereinigen sind, weil die Lagerung der Atome in ihnen eine abweichende ist, ähnlich wie bei den zwei Gestalten des $H_2NaPO_4 . H_2O$. — Daher gelangt er auch zum Schluss: „Le même nombre d'atomes combinés de la même manière produit la même forme cristalline; et la même forme cristalline est indépendante de la nature chimique des atomes, et n'est déterminée que par le nombre et la position relative des atomes" (p. 419). — Auffallend ist dieser Satz insofern, als in ihm von der gleichen Anzahl und der Unabhängigkeit der gleichen Form von der chemischen Natur der Atome die Rede ist, obschon Mitscherlich selbst es war, der einerseits bereits die Isomorphie von K- und NH_4-Verbindungen, trotz der ungleichen Zahl der in ihnen enthaltenen Atome erkannte, andererseits die kleinen Winkeldifferenzen bei den isomorphen Körpern als eine Aeusserung der verschiedenen chemischen Natur der in denselben enthaltenen abweichenden Bestandtheile (P und As; Ca, Mg und Fe; Sr und Pb) ansah (p. 377). Er fügt allerdings die Bemerkung hinzu: „Des recherches postérieures nous enseigneront comment cette loi générale sera modifiée par la petite différence qui se trouve quelquefois dans les angles des combinaisons isomorphes . . ."

Dass die gedankenumwälzende Entdeckung Mitscherlich's nicht ohne Widerspruch bleiben würde, war vorauszusehen. Nur wenige Forscher erfassten sofort die Tragweite der Ausführungen und Ansichten des Entdeckers und schlossen sich denselben rückhaltlos an, so Berzelius und G. Rose, der Mitscherlich zugleich ein treuer Mitarbeiter war. In Frankreich äusserte sich der Widerspruch am heftigsten und steigerte sich bis zur Entrüstung, die in Haüy's Worten: „Si la théorie de M. Mitscherlich était juste, la minéralogie serait la plus pitoyable des scienses!" ihren Ausdruck fand [1]). Oeffentlich tritt Haüy gegen Mitscherlich zunächst nicht auf, sondern macht seine Einwände durch einen seiner Schüler [2]) bekannt, Einwände, die auf den Kern der Frage nicht eingehen, die eigentlich Neues nicht enthalten, sondern seinen Standpunkt wiederholen, dass nämlich „chacune des espèces est distinguée des toutes les autres par une forme de molécule intégrante qui lui appartient exclusivement", und dass eine Identität der Winkel bei den isomorph genannten Körpern (z. B. beim Baryt und Cölestin, die eine ähnliche Grundform besitzen) nicht besteht. Aehnliches hebt Haüy selbst zwei Jahre darauf in der zweiten Auflage seines „Traité" [3]) hervor, indem er gegen Berzelius und Mitscherlich polemisirt und u. A. nachzuweisen sucht, dass die constante Form der Pyroxene von einer Grundverbindung, einem Calciumsilicat herrührt, während alle übrigen

---

[1]) Diese Aeusserung that Haüy Brochant gegenüber, der sie G. Rose mittheilte. Vergl. G. Rose, Zeitschr. der geol. Ges. 1864, **16**, 27. — [2]) Ann. chim. phys. 1820, **14**, 305. „Réflexions sur le Mémoire de M. Mitscherlich etc." In der Anmerkung heisst es: „Ces réflexions ont été recueillies dans une conversation avec M. Haüy, par un de ses élèves." — [3]) Traité de Minéralogie, 2de édit. 1822, **1**, 26 bis 52, sowie p. XIII.

Bestandtheile beigemischt sind und ohne Einfluss auf die Form bleiben, zumal man diese Beimischungen oft als Einschlüsse nachweisen kann. Ein anderer hervorragender Vertreter der Mineralogie in Frankreich, Beudant, ist weniger unversöhnlich[1]). Wenn er auch auf einige Unrichtigkeiten Mitscherlich's aufmerksam macht, so geschieht es, „um besser die Bedeutung der positiven Thatsachen hervortreten zu lassen". Er giebt zu, sich in Betreff des Systemes des Eisenvitriols geirrt zu haben, erkennt nunmehr die krystallographische Identität desselben mit dem Kobaltsalze, sowie diejenige der rhombischen Vitriole unter sich, die des Kaliumsulfats und des Ammoniumsulfats, der Doppelsulfate an, von welchen er eine noch grössere Anzahl als Mitscherlich beobachtet hatte und dabei zu ähnlichen Resultaten wie dieser gelangt war, sie aber, offenbar aus Rücksicht für die herrschenden Anschauungen, nicht veröffentlichte, denn er sagt selbst l. c., p. 331: „Des considérations particulières, étrangères à la science, m'avaient décidé à ne pas les publier de sitôt" [2]). Es gelang ihm nicht, Mischkrystalle von Kupfer- und Zinkvitriol in der Gestalt des Eisensalzes zu erhalten, er zweifelt aber nicht an der Richtigkeit der Thatsache und, falls er sie bestätigt findet, „je me contenterai d'avoir été assez heureux pour approcher très-près de la vérité, et j'abandonnerai les conjectures minéralogiques que j'avais alors tirées pour les subordonner aux conséquences que j'adopte aujourd'hui" (l. c., p. 330, Anm.).

Wenn auch vollkommene Identität der Formen jener Körper, die verschiedenartige Elemente in gleichen Proportionen enthalten, nicht immer zutrifft, meint Beudant, so ist ihre Analogie schon ein „phénomène assez important". Auch steht er auf dem Standpunkte, dass an Erzeugnissen der Laboratorien beobachtete Erscheinungen sich ganz wohl auf natürliche Minerale übertragen lassen, bei denen die Aehnlichkeit der Krystallform eine chemische Analogie voraussetzen lässt und sich als geeignetes klassificatorisches Princip erweisen würde, indem sie zugleich auf eine Gemeinsamkeit anderer Eigenschaften hindeutet, während es Aufgabe der chemischen Analyse bliebe, die eigene Natur jeder einzelnen zu derselben Gruppe gehörenden Substanz festzustellen. Noch entschiedener vielleicht bekennt sich zu den Anschauungen Mitscherlich's Berthier[3]), der aus zahlreichen Analysen rhomboëdrischer Carbonate folgert, dass unter diesen Mineralen zwar Doppelsalze (wie der Dolomit) vorkommen, die meisten aber isomorphe Mischungen sind, mit einander durch zahlreiche Uebergänge verbunden. In Deutschland schlossen sich den Ansichten Mitscherlich's u. A. Bernhardi[4]) und L. Gmelin[5]) an, von denen der Erste sich allerdings in Speculationen erging, während der Letztere einem Gegner des Isomorphismus, Marx[6]), mit Beweisen zu Gunsten der

---

[1]) Ann. chim. phys. 1820, **14**, 326 bis 335. — [2]) Vergl. auch Brochant de Villiers: Dict. des sc. nat. 1819, **9**, 446 oder S. 26 der gesonderten Ausgabe des Artikels „Cristallisation", Strassbourg 1819. — [3]) Ann. des mines 1823, **8**, 887 bis 896. — [4]) Schweigg. Journ. 1821, **32**, 1 bis 25. — [5]) Pogg. Ann. 1825, **4**, 157 bis 160. Marx hatte ein Arsenat des Natriums dargestellt, welches er für das dem Phosphat $HNa_2PO_4 . 12 H_2O$ entsprechende ansah. Da es sich aber damit nicht isomorph erwies, so zog er die von Mitscherlich gefundene Gesetzmässigkeit in Zweifel. Da zeigte Gmelin, dass das Arsenat mit 16 statt mit 24 Wasser krystallisire, also $HNa_2AsO_4 . 7 H_2O$ sei. — [6]) Berz. Jahresb. 1827, **6**, 174. Marx' Aufsatz erschien 1824 in „Isis" (wo ich ihn nicht einsehen konnte) und in Kastner's Arch. f. d. ges. Naturlehre 1824, **2**, 18 bis 35.

neuen Lehre entgegentrat. Seinerseits ermüdete Berzelius nicht, die Lehre Mitscherlich's auch lange darauf noch gegen verschiedene Zweifler zu vertheidigen[1]). Von den gegen Mitscherlich's Anschauungen erhobenen Einwänden mögen nur noch diejenigen von H. J. Brooke[2]) ihrer Wichtigkeit wegen erwähnt werden. Auf die Annahme der Gleichheit der Form bei gleicher atomistischer Constitution antwortet er mit Angaben der Winkel der Sulfate und Acetate des Bleis, Baryums und Strontiums, der Carbonate von Calcium, Zink und Eisen, welche um mehrere Grade von einander abweichen, und nimmt principiell Unterschiede auch da an, wo das Goniometer sie nicht nachweisen kann. Dass diese Auffassung sich nicht nur bei allen späteren Untersuchungen bewahrheitet hat, sondern auch theoretisch die allein richtige ist für alle dem regulären System nicht angehörenden Krystalle, ist gegenwärtig allgemein anerkannt.

Eine directe Vertheidigung seiner Ansichten gegen seine Kritiker hat Mitscherlich nicht unternommen, sondern überliess dies seinen unbedingten Anhängern, während er selbst weiter in derselben Richtung forschte und durch neue Beobachtungen seiner Lehre eine ausgedehntere Gültigkeit verschaffte. Zur Entdeckung der neuen Säure des Selens trug wesentlich die Uebereinstimmung der Form ihrer Salze mit denen der entsprechenden Sulfate und Chromate bei[3]). Ebenso konnte auf demselben Wege, d. h. auf Grund krystallographischer Uebereinstimmung der Manganate und Sulfate, die wahre Zusammensetzung der Mangansäure, ferner die der Permangansäure, welche sich in ihrem Verhalten der Perchlorsäure analog erwies, ermittelt werden[4]). Zugleich entdeckt Mitscherlich die Isomorphie des Silbers und Natriums (in den Sulfaten und Selenaten), verfolgt weiter diejenige des Ammoniums mit dem Kalium und äussert bei dieser Gelegenheit, dass sie „bietet eine Thatsache dar, welche einen neuen Weg für Untersuchungen eröffnet, welcher weiter führt, als die Resultate, welche man aus der Isomorphie der Körper, bei denen die Anzahl der Atome gleich ist, ziehen kann". (Pogg. Ann. 1830, **18**, 173.) Die Untersuchungen über das Mangan führen ihn zur Erkenntniss, dass dieses Metall in jeder seiner Oxydationsstufen einer anderen isomorphen Gruppe angehört. Als MnO ist es mit CaO, FeO etc., als Mn_2O_3 mit Fe_2O_3, Al_2O_3 etc., als $\overset{I}{R}_2MnO_4$ mit $\overset{I}{R}_2SO_4$, $\overset{I}{R}_2CrO_4$ u. s. w., endlich als $\overset{I}{R}MnO_4$ mit $\overset{I}{R}ClO_4$ isomorph. Er untersucht ferner die oxalsauren Doppelsalze der Alkalien mit den Sesquioxyden und bestätigt wiederum die Isomorphie von K mit NH_4 einerseits und der Sesquioxyde andererseits, stellt aber zugleich fest, dass die Natriumsalze eine unabhängige Reihe bilden[5]). Auch bezüglich der isomorphen Ueberwachsungen fand er neue Thatsachen, nämlich die abwechselnde Schichtung von

---

[1]) Berz. Jahresber. 1826, **5**, 180. Die „Gegner" werden nicht genannt; gemeint sind Marx und Brooke. Ibid. 1834, **13**, 54 bis 59 findet sich eine schneidige Widerlegung der Ansichten Karsten's, der in Schweigg. Journ. 1832, **65**, 320 bis 350 gegen die atomistische Theorie und den Isomorphismus aufgetreten war. — [2]) Edinb. philos. Journ. 1825, **12**, 1 bis 14. — [3]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 1827, **9**, 623 bis 630; 1828, **12**, 137 bis 146; 1830, **18**, 168 bis 173. — [4]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 1832, **25**, 287 bis 302. — [5]) Pogg. Ann. 1836, **39**, 196 bis 199.

$FeSO_4 . 7 H_2O$ und $(Cu, Zn) SO_4 . 7 H_2O$ [1]), wobei ein solcher Schichtkrystall eine einheitliche, durch sämmtliche Schichten durchgehende Spaltbarkeit aufweist (Pogg. Ann. 1830, **18**, 168, Anm.). Doch mögen diese Angaben genügen, um über die Ausdehnung der Forschungen Mitscherlich's auf dem Gebiete der von ihm selbst begründeten Lehre Auskunft zu geben. Freilich haben sich nicht alle von ihm auf eigenen Beobachtungen fussenden Schlussfolgerungen als richtig erwiesen [2]), aber ihm schwebte bereits „die Lösung eines wichtigen Problems . . ., wie nämlich aus der Form zweier Körper die Form der daraus entstehenden Verbindung abzuleiten und zu berechnen ist“, vor (Pogg. Ann. 1830, **18**, 173), einer Aufgabe, welcher in ihrer Allgemeinheit sich auch die Gegenwart noch nicht gewachsen erwiesen hat.

Wenn Mitscherlich selbst unstreitig die meisten und wichtigsten Beiträge zum Ausbau der von ihm begründeten Lehre lieferte, so waren auch andere Forscher dabei nicht unthätig. Wöhler wies nach, dass Phosphor und Arsen sich auch in den natürlichen Verbindungen (Bleierzen, in denen er zugleich die Gegenwart von Chlor richtig erkannte) vertreten [3]), ebenso dass das Perchlorat und das Permanganat des Kaliums Mischungen in allen Verhältnissen liefern, welche dieselbe Krystallform beibehalten [4]). A. Lévy [5]) stellte fest, dass $PbMoO_4$, $CaWO_4$ und $PbWO_4$ ähnliche Winkel zeigen, dass demnach Ca und Pb, auch mit der Wolframsäure verbunden, sich ebenso isomorph verhalten, wie in den Carbonaten und Phosphaten, ferner, dass Eisenphosphat und Kobaltarsenat isomorph seien. Mosander [6]) folgerte aus seinen Analysen des Titaneisens die Isomorphie und gegenseitige Vertretung von Fe_2O_3 und $FeTiO_3$. G. Rose erkannte die Isomorphie von Apatit und Pyromorphit [7]), sowie die Thatsache der isomorphen Vertretung von Chlor durch Fluor; Heeren die Isomorphie des unterschwefelsauren Calciums, Strontiums und Bleis [8]); Kersten [9]) fand in Braunbleierzen wechselnde Mengen von Calcium und bestätigte die Isomorphie von Cl und Fl; Johnston [10]) entdeckte einen Calcit mit Bleigehalt (den er Plumbocalcit nannte) und zog den Schluss,

---

[1]) Es möge schon hier gestattet sein, diese gegenwärtig allgemein übliche Schreibweise für isomorphe Mischungen zu gebrauchen, die nichts Anderes besagen will, als dass sich die gleichwerthigen Radicale in wechselnden, unbestimmten Verhältnissen ersetzen. Die Formel $(Cu, Zn) SO_4 . 7 H_2O$ ist lediglich eine Abkürzung von $m\, CuSO_4 . 7 H_2O + n\, ZnSO_4 . 7 H_2O$, wobei m und n (mit $m > n$) variable Zahlen sind. Man kann statt dessen auch $\frac{m}{m+n}$ und $\frac{n}{m+n}$ setzen und das Ganze dann als eine Molekel ausdrücken. — [2]) So z. B. meint er (Pogg. Ann. 1830, **18**, 168), dass $HKSO_4$ und $HKSeO_4$ mit S isomorph seien, ebenso $Ba(MnO_4)_2$ mit Na_2SO_4 (Pogg. Ann. 1832, **25**, 301). Da die Sulfate andererseits mit den Manganaten isomorph sind, so würde sich das wenig Wahrscheinliche einer Isomorphie von $\overset{II}{R}(MnO_4)_2$ mit $\overset{II}{R}MnO_4$ ergeben. — [3]) Pogg. Ann. 1825 **4**, 161 bis 172. — [4]) Pogg. Ann. 1833, **27**, 626 und 698. — [5]) Pogg. Ann. 1826, **8**, 513 bis 516, aus Ann. of philos. n. s. **12**, 364. — [6]) Pogg. Ann. 1830, **19**, 211 bis 221; Berz. Jahresber. 1831, **10**, 107 und 176. Ursprünglich in Kongl. Vet. Acad. Handl. Stockholm 1829, 220 (war mir nicht zugänglich). [7]) Pogg. Ann. 1827, **9**, 185 bis 214, speciell 210 bis 212 Die Wöhler'sche Arbeit ist fälschlich citirt: Pogg. Ann. **5**, 161 statt **4**, 161. — [8]) Pogg. Ann. 1826, **7**, 179 und 185. — [9]) Schweigg. Journ. 1831, **62**, 20 bis 22. — [10]) Edinb. philos. Journ. 1829, **6**, 79, daraus Pogg. Ann. 1832, **25**, 312 bis 318.

dass auch Bleicarbonat wie das Calciumcarbonat dimorph sei, was ihn zur Aufstellung des Begriffes der „Isobimorphie" veranlasste, welchen er dann auf die ganze Gruppe der Carbonate und des mit denselben isomorphen Kaliumnitrats ausdehnte [1]). Inzwischen wird die Ueberzeugung, dass die Winkel isomorpher Körper nicht identisch, sondern ähnlich sind, allgemein, und Naumann schlägt vor, den Ausdruck Isomorphismus durch „Homöomorphismus" zu ersetzen [2]). Breithaupt [3]) und von Kobell [4]) acceptiren diese Bezeichnung, wobei Letzterer allerdings auch streng isomorphe Körper neben homöomorphen anerkennt. Beide Forscher suchen die Isomorphie von Schwefel, Arsen und Antimon in ihren Verbindungen mit Metallen zu beweisen, während G. Rose diese Annahme zunächst bekämpft [5]) und sich derselben erst später anschliesst [6]). Graham [7]) stellt eine alte irrthümliche Annahme von dem Isomorphismus des Kalium- und des Natriumalauns richtig und weist nach, dass beide Salze nicht gleiche Mengen Wasser enthalten. Es blieben indessen Uebertreibungen und sogenannte „Erweiterungen" des Begriffes des Isomorphismus nicht aus, die zum Theil zu merkwürdigen speculativen Voraussetzungen führten. Körper von durchaus unähnlicher Zusammensetzung wurden, weil sie annähernd ähnliche Winkel aufweisen, kurzweg für isomorph erklärt. So sind für A. Lévy Cymophan, Humit, die Olivinminerale, Tantalit, ja sogar „krystallisirter Serpentin" isomorph [8]); Brooke [9]) hebt die Aehnlichkeit von Zoïsit und Euklas hervor; Kobell [10]) und Breithaupt [11]) gehen so weit, dass sie nahezu alle demselben Krystallsystem angehörenden Substanzen für isomorph erklären [12]); Kobell allerdings

---

[1]) Philos. Mag. 1838, **12**, 480; Berz. Jahresb. 1840, **19**, 183, citirt irrthümlich: **11**, 480. — [2]) Die Autorschaft Naumann's erwähnt Breithaupt, Journ. f. pr. Chem. 1835, **4**, 249, ohne Angabe der Originalarbeit. — [3]) l. c. und Pogg. Ann. 1840, **51**, 510 bis 515. — [4]) Schweigg. Journ. 1832, **64**, 410 bis 418. Später Journ. f. pr. Chem. 1844, **33**, 402 bis 407. — [5]) Pogg. Ann. 1849, **76**, 75 bis 86. — [6]) „Das krystallochemische Mineralsystem", Leipzig 1852, S. 46. — [7]) Philos. Mag. 1836, **9**, 26. — [8]) Ann. of philos. n. s. 1826, **12**, 364 und Pogg. Ann. 1826, **8**, 513. — [9]) Philos. Mag. 1831, **15**, 266 und 1838, **12**, 406. — [10]) Schweigg. Journ. 1832, **64**, 410 bis 418. Z. B. Calcit, Tellur, Pyrargyrit; Tinkal und Augit; Salpeter, Chalkosin, Cordierit, Manganit; Antimonit und Epsomit u. s. w. — [11]) Journ. f. pr. Chem. 1835, **4**, 249. Die homöomorphen Gruppen bilden Intervalle, „in die nichts gehört" (S. 250). Auch Aehnlichkeit in verschiedenen Systemen (z. B. Granat und Vesuvian) wird betont. Da S, As und Sb sich in den „Markasiten" vertreten, S aber dimorph ist, so müssen As und Sb nach Breithaupt mindestens trimorph sein und ausser ihrer hexagonalen Gestalt noch eine rhombische und eine hemirhombische (monokline) besitzen! Die Annahme, dass Wolfram- und Tantalsäure (im Wolfram und Columbit als Eisenverbindung) isomorph seien, hat später, mit Unrecht, auch in G. Rose (Pogg. Ann. 1845, **64**, 171 und 336) einen Vertheidiger gefunden. — [12]) Trotzdem es an Warnungen gegenüber solchen Willkürlichkeiten nicht gefehlt hat, haben doch auch andere Mineralogen dieselbe Bahn von zweifelhaftem Werthe betreten, so Brooke in seinem „On geometrical isomorphism of crystals" (Phil. Trans. 1857, 29); Herr A. E. v. Nordenskiöld in seinem „Bidrag till läran om den kristallografiska isomorfin och dimorfin" (K. Sv. Vet. Akad. Handl. 1862, **2**, Nr. 6, 1. Mars 1858); Herr J. D. Dana in Ann. Lyc. Nat. Hist. New York 1854, **6**, 37; Amer. Journ. sc. 1850 [2], **9**, 220 und 407; **10**, 121; 1851, **12**, 204; 1854, **17**, 84 und 210 u. s. w. und neuerdings leider auch ein so hervorragender Forscher wie Herr Mallard (Bull. soc. min. de France 1884, **7**, 349 ff.). In beschränkterem Maasse ist auch Herr Wyrouboff (Bull. soc. min. de France 1881, **4**, 120) bestrebt gewesen, zahlreiche Körper auf ein ähnliches Axenverhältniss zurückzuführen.

mit der Bemerkung: „Uebrigens bin ich weit entfernt, aus einzelnen Beobachtungen einen Umsturz bisher geltender Ansichten versuchen zu wollen und empfehle nur ähnliche Beobachtungen der Aufmerksamkeit der Mineralogen und Krystallographen“ (l. c., S. 418). Wie unbegründete Annahmen stets neuer Hypothesen zu ihrer Stütze bedürfen, so geschah es in diesem Falle auch. Um die Isomorphie von Na_2SO_4 mit $Ba(MnO_4)_2$ zu erklären, schlug Thomas Clark[1]) vor, das Atomgewicht des Natriums zu verdoppeln und schrieb übereinstimmend $Na2SO_4$ und $Ba2MnO_4$, wovon die Folge war, dass er $NaMnO_4$ nicht anders ausdrücken konnte, als durch $Na4MnO_4$. Johnston[2]) wollte seinerseits die Vertretung von K durch NH_4 und die gewagte Annahme der Isomorphie von S und K_2SO_4 (nach seiner Schreibweise $\dddot{K}S$) dadurch erklärlich machen, dass er sich das Kalium aus RR'_4 zusammengesetzt und Schwefel als eine Verbindung $RR' + R''R'_3$ dachte! Nach dieser kühnen Voraussetzung fügt er freilich hinzu: „If therefore we can depend on the chemical analyses and the crystalline mesurements of the above substances, it is not universally true, that like crystalline forms indicate like chemical formulae“ (l. c., p. 410). Derlei excentrische Ansichten blieben freilich nicht unbeanstandet. Phillips[3]) wendet sich sowohl gegen Brooke, als auch gegen Clark und Johnston und bemerkt, dass es nicht anginge, verschieden zusammengesetzte Oxyde für isomorph anzusehen, dass es ferner willkürlich sei, Atomgewichtszahlen zu halbiren oder zu verdoppeln, und dass man sie ebenso gut mit 19 oder einer anderen beliebigen Zahl multipliciren könnte. Dem Grafen Schaffgotsch[4]), der auch für die Isomorphie von Na_2SO_4 und $Ba(MnO_4)_2$ eintritt, entgegnet Berzelius[5]), dass es ebenso unrecht sei, „die Resultate der Isomorphie zu verwerfen, weil sie nicht in allen Fällen die Gleichartigkeit der Zusammensetzung beweisen, als es unrecht ist, sie durch theoretische Speculationen zu dieser Eigenschaft erheben zu wollen“. Indessen lassen sich selbst die ausgezeichnetsten Männer jener Zeit so weit hinreissen, dass G. Rose in einer Abhandlung „über eine bemerkenswerthe Analogie in der Form zwischen gewissen Schwefel- und Sauerstoffsalzen“[6]), auf Grund der Beobachtung, dass Cu_2S, Ag_2S und PbS in wechselnden Mengen mit einander krystallisiren können, die Ansicht ausspricht, der Bournonit ($Pb_2Cu_2Sb_2S_6$) verhalte sich zum Pyrargyrit (Ag_3SbS_3), wie Aragonit zum Calcit. Er betont zwar, er wolle dabei noch keine Isomorphieen annehmen, glaubt aber, dass solche Fälle „würden uns nöthigen, die Lehre des Isomorphismus aus einem höheren Gesichtspunkte zu betrachten, der uns aber jetzt noch verborgen ist“ (l. c., S. 294).

Ihren Höhepunkt erreichen die Speculationen in Th. Scheerer's „polymerem Isomorphismus“, Hermann's „Heteromerie“ und den Ar-

---

[1]) Nicht Clarke, wie derselbe irrthümlicher Weise oft citirt wird. On a difficulty in isomorphism and in the received constitution of the oxygen salts. Thomson's Records 1836, **3**, 433 bis 443 und **4**, 45 bis 53; auch Ann. Chem. Pharm. 1838, **27**, 160 bis 167. — [2]) Philos. Mag. 1838, **13**, 405 bis 412. In Berz. Jahresb. 1840, **19**, 183 ist diese Abhandlung fälschlich citirt: Philos. Mag. **12**, 405. — [3]) Philos. Mag. 1838, **12**, 407 bis 412; Berz. Jahresb. 1840, **19**, 183, citirt irrthümlich **11**, 407. — [4]) Pogg. Ann. 1839, **48**, 335. — [5]) Berz. Jahresb. 1841, **20** (Abth. 2), 6. — [6]) Pogg. Ann. 1849, **76**, 291 bis 294.

beiten von Delafosse. Durch eine Reihe von Arbeiten hat Th. Scheerer[1]) zu begründen gesucht, dass isomorphe Körper nicht nur dann zu Stande kommen, wenn gleichwerthige Atome (oder Radicale) sich Atom für Atom vertreten, sondern auch dann, wenn an Stelle von m Atomen n Atome treten. Er glaubte ermittelt zu haben, dass MgO, FeO und andere ähnliche Oxyde durch $3\,H_2O$, dass CuO durch $2\,H_2O$, dass $2\,SiO_2$ durch $3\,Al_2O_3$ ersetzt werden können, ohne dass eine wesentliche Aenderung der Gestalt stattfindet. Aber sein Beweismaterial schöpfte er, wie ihm später bewiesen werden konnte, aus dem Gebiete der Pseudomorphosen (so ist Aspasiolith ein zersetzter Cordierit unter Beibehaltung dessen Form; Serpentin eine Pseudomorphose nach Olivin), oder verglich in der That isomorphe Verbindungen mit analoger Zusammensetzung, ohne die letztere genau zu kennen. Für diesen letzteren Fall ist bezeichnend die thatsächlich bestehende, bereits von Lévy gekannte[2]) Isomorphie von Vivianit ($Fe_3P_2O_8 . 8\,H_2O$) und Kobaltblüthe oder Erythrin ($Co_3As_2O_8 . 8\,H_2O$): bei der letzteren Verbindung nimmt Scheerer nur $6\,H_2O$ an und sucht beide Verbindungen dadurch auf eine gemeinsame stöchiometrische Formel zurückzuführen, dass er sich $3\,H_2O$ durch FeO ersetzt denkt und gelangt zu den Ausdrücken $\dot{Fe}_5\dddot{P}$ und $\dot{Co}_5\dddot{As}$, und dergleichen mehr. — Hermann's langathmige Aufsätze[3]) über die von ihm aufgestellte Heteromerie bilden keinen Fortschritt in der Wissenschaft und in der Frage über den Zusammenhang zwischen Krystallform und Zusammensetzung. Heteromer nennt er diejenigen Krystalle, deren „Moleküle von gleicher Form stöchiometrisch verschieden zusammengesetzt“ sind[4]), ja sogar deren verschiedene Theile, verschiedene Zusammensetzung aufweisen. Nach unseren jetzigen Begriffen wären es unhomogene Körper, mit denen sich zu befassen, um Gesetzen nachzuspüren, Niemandem einfallen würde. Aber Hermann wirft mit seiner Heteromerie auch Fälle zusammen, die wirkliche homogene isomorphe Mischungen sind, Körper, die sich durch einfache stöchiometrische Formeln ausdrücken lassen. Die Richtigkeit vieler von ihm angeführter Thatsachen lässt sich weder bezweifeln noch leugnen: was ihm aber fehlt, ist die Richtigkeit der Deutung dieser Thatsachen, die um so leichter wäre, als sie durch Mitscherlich's grundlegende Arbeiten von selbst gegeben war. Es hat an Widerlegungen und Bekämpfung der Ansichten

---

[1]) Nach der Arbeit Pogg. Ann. 1846, **68**, 319 bis 375, in welcher Scheerer seinen „polymeren Isomorphismus“ aufstellte, veröffentlichte er zahlreiche Abhandlungen über denselben Gegenstand in Poggendorff's Annalen, in dem Journ. f. pr. Chemie, die hier alle anzuführen überflüssig ist. Eine Zusammenfassung seiner Ansichten bis zum Jahre 1850 gab er im Artikel „Isomorphismus und polymerer Isomorphismus“ im Handwörterb. d. Chemie von Liebig, Poggendorff u. Wöhler, welcher auch gesondert erschien (bei Fr. Vieweg u. Sohn). Dann folgen weitere Aufsätze in Pogg. Ann. unter dem Titel: „Beiträge zur näheren Kenntn. des polym. Isomorphismus“ u. s. w. Vergl. die Bände **84** (1851) bis **95** (1855). — [2]) Pogg. Ann. 1826, **8**, 513. — [3]) Diese Aufsätze findet man hauptsächlich im Journ. f. pr. Chemie. — [4]) Journ. f. pr. Chem. 1858, **74**, 256. Im Journ. f. pr. Chem. 1848, **43**, 48 sagt Hermann: „Die Grundlehre der Heteromerie ist also: Körper von gleicher Form können sich vereinigen zu Krystallen von entsprechender Form, wenn sie Attraction zu einander haben und zwar unbehindert verschiedener stöchiometrischer Constitution.“

Scheerer's wie Hermann's nicht gefehlt[1]), aber es sind an zwei Decennien erforderlich gewesen, ehe man aufhörte, denselben eine unverdiente Beachtung zu schenken[2]).

Delafosse[3]) erkennt sowohl Mitscherlich's Isomorphismus an, als auch einen solchen zwischen Körpern verschiedener Systeme[4]) und zwischen Verbindungen von vollkommen abweichender Zusammensetzung. Diesen letzteren bezeichnet er als Plesiomorphismus[5]) und will denselben ebenfalls über die Grenzen eines Systemes wirksam und gültig anerkannt wissen. Der Würfel ist für ihn nur ein Mittelglied in der Reihe spitzer und stumpfer Rhomboëder. Von 140 ihm bekannten, rhombisch krystallisirenden Substanzen besitzen nach seinen Erfahrungen über 50 einen zwischen 118 und 122^0 und an 30 einen zwischen 88 und 92^0 schwankenden Prismenwinkel, sind also theils mit hexagonalen, theils mit tetragonalen Gestalten „plesiomorph". Hiermit schliesst leider nicht die Reihe verworrener Ansichten und Theorien. So hat Herr A. E. v. Nordenskiöld[6]) in eine und dieselbe isomorphe Gruppe Salze mit verschiedenem Wassergehalte, wasserfreie und wasserhaltige, einfache und Doppelsalze, solche, in denen die Säureradicale eine verschiedene Anzahl Sauerstoffatome enthalten, und dergleichen mehr gesteckt. Es hätte diese sogenannte „Erweiterung" des Begriffes des Isomorphismus eher zur Untergrabung, als zur Entwickelung der Mitscherlich'schen Lehre beigetragen, wäre diese letztere von ihrem genialen Begründer nicht auf einem so unerschütterlich festen Boden errichtet worden, um in ihrer Einfachheit und Klarheit allen Zerrungen zu widerstehen und alle Versuche, sie zu verunstalten, zu überdauern.

---

[1]) Vergl. z. B. Haidinger, Pogg. Ann. 1847, **71**, 266 und die von Scheerer im Journ. f. pr. Chemie 1848, **43**, 10 angeführten, gegen ihn gerichteten Kritiken Naumann's, Blum's und Herrn Rammelsberg's. — [2]) H. Kopp äussert darüber in den Ber. chem. Ges. 1879, **12**, 909: „Bezüglich der Lehre vom sog. polymeren Isomorphismus . . . ist allerdings die Wissenschaft nachher zur Tagesordnung übergegangen." — [3]) Compt. rend. 1851, **32**, 535 bis 539. „Sur le plésiomorphisme des espèces minérales c'est à dire sur les espèces dont les formes offrent entre elles le degrès de ressemblance qu'on observe dans les cas d'isomorphisme ordinaire, sans que leurs compositions atomiques puissent se ramener à une même formule." Vordem hatte Delafosse eine Anzahl anderer Arbeiten über die Beziehungen der Krystallform zur chemischen Zusammensetzung veröffentlicht, in denen er unter Anderem bestrebt ist, in willkürlicher Weise aus der chemischen Formel die Form der Krystallmolekel zu construiren. Vergl. Mém. des Savants étrangers 1843, **8**, 641 bis 690; Auszug: Compt. rend. 1840, **11**, 394; Bericht an die Akademie: Compt. rend. 1840, **12**, 205; Mém. Savants étrangers 1852, **13**, 542; Ann. des mines 1851, **19**, 3; Auszug: Compt. rend. 1848, **26**, 90; Bericht: ibid. 1851, **32**, 345; Besprechung von C. de Marignac: Arch. sc. phys. nat. 1851, **17**, 33. Darin bekämpft Verf. die Ansichten von Delafosse und weist nach, dass gleicher Wassergehalt bei verschieden gestalteten Körpern vorkomme, dass nicht die Anzahl der Atome für die Form maassgebend sei, z. B. gebe es unter den Oxyden Verbindungen verschiedenster Art, $\overset{III}{R}O$, $\overset{II}{R}_2O$, $\overset{III}{R}_2O_3$, R_3O_4 (= $\overset{II}{R}O$, $\overset{III}{R}_2O_3$), denen die gleiche Form des regulären Oktaëders zukomme. — [4]) Eine von Auguste Laurent vertretene Ansicht, von welcher später die Rede sein wird. — [5]) Delafosse schreibt diesen Ausdruck Johnston zu, ohne die bezügliche Arbeit des Letzteren zu citiren. Nach Fournet (Histoire de la dolomie in Ann. soc. d'agricult. etc., Lyon 1847, **10**, 54) soll Miller die Bezeichnung „Plesiomorphismus" im Sinne von Isomorphismus vorgeschlagen haben. Die betreffenden Arbeiten der beiden englischen Autoren kenne ich nicht. — [6]) Bidrag till läran om den kristallografiska isomorfin och dimorfin. K. Sv. Vet. Akad. Handl. 1862, **2**, Nr 6, 1. Mars 1858.

Isomorphismus als Mittel zur Bestimmung des Atomgewichtes[1]).

Bald nach der Entdeckung des Isomorphismus, und zwar bei Gelegenheit seiner vergleichenden Studien über die Zusammensetzung der Selenate, Chromate und Manganate und über die auffallende Aehnlichkeit, welche die Krystalle dieser Salze mit einander und mit den entsprechenden Sulfaten aufweisen, wurde Mitscherlich[2]) darauf geführt, dass die Gewichtsmenge des Selens z. B., welche in einem Selenat enthalten ist, zu der Menge Schwefel eines damit isomorphen Sulfates desselben Metalles in demselben Verhältnisse wie die Atomgewichte dieser beiden Elemente zu einander stehen muss, wenn die Gewichtsmengen der übrigen Elemente (Metall und Sauerstoff) in beiden Fällen die gleichen sind. — Die beiden Salze, an denen Mitscherlich die Isomorphie des Selens und Schwefels auffiel und die zur Entdeckung der neuen Säure des Selens führten, waren das neutrale Kaliumsulfat und das neutrale Kaliumselenat. Unter Annahme einer auf die Isomorphie sich stützenden analogen Zusammensetzung mussten die Formeln K_2SO_4 und K_2SeO_4 und die procentischen Zahlen sein:

für K_2SO_4	für K_2SeO_4
K = 44,83 Proc.,	K = 35,29 Proc.
O = 36,78 „	O = 28,96 „
S = 18,39 „	Se = 35,75 „

Drückt man eines bequemeren Vergleiches wegen beim Kaliumselenat die Mengen K und O mit denselben Zahlen aus wie beim Sulfat, so wird dessen Zusammensetzung sein: K = 44,83, O = 36,78, Se = 45,40 und es müssen dann die Zahlen 18,39 und 45,40 sich wie die Atomgewichte von Schwefel und Selen verhalten. Nimmt man nun S = 32 als bekannt an, so ergiebt sich für das Selen das Atomgewicht 79.

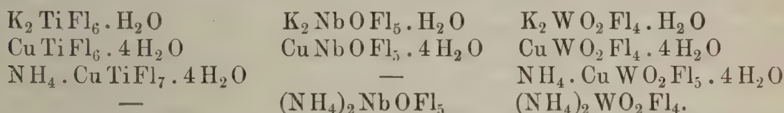
Wären alle Verbindungen, für die mit Recht oder Unrecht im Laufe der Zeit ein Isomorphismus angenommen worden ist, von durchaus analoger Zusammensetzung, d. h. mit anderen Worten, verträten sich die Elemente entweder, selbst ungeachtet ihrer verschiedenen Werthigkeit, stets Atom für Atom oder ihrer Werthigkeit entsprechend, so würde der Isomorphismus sich ebenso gut wie andere Methoden (Dampfdichte, specifische Wärme) zur Ermittelung der Atomgewichte eignen. Eine solche Constanz besteht aber nicht; vielmehr trifft anscheinend bald das Eine, bald das Andere zu. Nach und nach sind Fälle bekannt geworden, bei denen von Manchen eine unzweifelhafte Isomorphie angenommen wird, trotz ebenso unzweifelhaft bestehender Unterschiede in der Formel.

Das älteste in dieser Beziehung bekannt gewordene Beispiel ist dasjenige des $CaCO_3$ (Calcit) und $NaNO_3$[3]), welches später in der angeb-

---

[1]) Vergl. H. Kopp, Ueber Atomgewichts-Feststellungen und die Verwerthung des Isomorphismus für denselben. Ber. d. chem. Ges. 1879, 12, 868 bis 924. Loth. Meyer, Moderne Theorien, 5. Aufl., Breslau 1884, 115 bis 128. — [2]) Pogg. Ann. 1827, 9, 623. — [3]) Als erster Beobachter dieser Isomorphie gilt immer Marx, derselbe äussert indessen in seiner Abhandlung „über eine merk-

lichen Isomorphie von $CaCO_3$ (Aragonit) mit KNO_3 [1]) ein Gegenstück fand. — Des Versehens von Mitscherlich selbst in Betreff der vermeintlichen Isomorphie von Na_2SO_4 mit $Ba(MnO_4)_2$ ist bereits (S. 89, Anm. 2) gedacht worden, ebenso der Bestrebungen von Thom. Clark und Johnston (S. 91), solche Fälle durch willkürliche Multiplication bezw. Division der angenommenen Atomgewichtszahlen mit den Anforderungen der Isomorphie in Einklang zu bringen. Durch dieses Verfahren konnte natürlich nur erreicht werden, dass anderen zweifellos isomorphen und gleiche Constitution besitzenden Körpern nunmehr von einander abweichende Formeln zugeschrieben werden mussten. Aber abgesehen von solchen entweder nicht allgemein anerkannten oder gegenwärtig allseitig verworfenen Fällen von Isomorphie, sind weitere bekannt geworden, welche den Isomorphismus für die Feststellung des Atomgewichtes ungeeignet erscheinen lassen. Herr de Marignac [2]) hat z. B. gezeigt, dass folgende (je in einer Horizontalreihe aufgeführte) Verbindungen so ausgesprochen ähnliche Krystallformen und geometrische Constanten besitzen, dass man sie für isomorph anzusehen berechtigt ist:



$K_2TiFl_6 . H_2O$	$K_2NbOFl_5 . H_2O$	$K_2WO_2Fl_4 . H_2O$
$CuTiFl_6 . 4H_2O$	$CuNbOFl_5 . 4H_2O$	$CuWO_2Fl_4 . 4H_2O$
$NH_4 . CuTiFl_7 . 4H_2O$	—	$NH_4 . CuWO_2Fl_5 . 4H_2O$
—	$(NH_4)_2NbOFl_5$	$(NH_4)_2WO_2Fl_4$.

Sollte man hier eine wahre Isomorphie annehmen und nicht eine später zu besprechende Erscheinung (Morphotropie), welche sich eher dazu eignet, um die nahen krystallographischen Beziehungen dieser abweichend zusammengesetzten Salze zu erklären, so würde man zugleich zu der bereits angedeuteten Annahme einer Substitution Atom für Atom auch bei ungleichwerthigen Elementen gezwungen sein. Man kann freilich die Radicale $TiFl_2$, $NbOFl$, WO_2 als gleich-, und zwar zweiwerthig, oder auch Ti, NbFl, WO als vierwerthige Radicale betrachten, wobei im letzteren Falle auch noch die Annahme einer Substitution von Fl_2 durch O erforderlich wird; eine Erklärung ist dies indessen, streng genommen, nicht, sondern nur eine Umschreibung der Thatsache selbst.

Eine auffallende Gestaltenähnlichkeit wies Herr Alf. Cossa nach für das Didymmolybdat [3]), das Didymwolframat [4]), das Cermolybdat und das Cerwolframat [5]) mit der Reihe des Scheelits ($CaWO_4$), zu welcher bekanntlich ausserdem noch $PbWO_4$, $PbMoO_4$ und, nach Herrn Th. Hiortdahl's Untersuchungen [6]), $CaMoO_4$, $SrMoO_4$, $BaMoO_4$ gehören. Aus derselben

---

würdige Eigenschaft des salpetersauren Natrons" (Schweigg. Journ. 1827, **49**, 166), dass diese Isomorphie schon von Anderen bemerkt worden sei. Vergl. ferner: Frankenheim, Die Lehre von der Cohäsion, Breslau 1835, 353. Derselbe in Pogg. Ann. 1836, **37**, 516; ibid. 1854, **92**, 354; **93**, 14. — [1]) Johnston, Philos. Mag. 1838, **12**, 480. G. Rose, Pogg. Ann. 1849, **76**, 291. Derselbe, Ber. d. chem. Ges. 1871, **4**, 104. Vergl. ferner die darauf bezügliche Litteratur bei H. Kopp, Ber. d. chem. Ges. 1879, **12**, 914 ff. — [2]) Ann. chim. phys. 1863 [3], **69**, 5 bis 86; auch Compt. rend. 1862, **55**, 888; ferner: Compt. rend. 1865, **60**, 234 bis 237 u. 1355 bis 1357; Arch. sc. phys. et nat. 1865, **23**, 167 bis 182 u. 249 bis 282. — [3]) Compt. rend. 1884, **98**, 990; Referat in Zeitschr. f. Kryst. 1886, **11**, 192. — [4]) Accad. d. Lincei 1878 — 1879 [3], Trans. **3**, 25 u. 26; 1880 — 1881 [3], Trans. **4**, 233; Gazz. chim. it. 1880, **10**, 467. Vergl. auch Zeitschr. f. Kryst. 1879, **3**, 447 u. 631 und ibid. 1881, **5**, 602. — [5]) Accad. d. Lincei 1886 [4], Rendic. **2**, 1. Sem., 320. — [6]) Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 411.

schloss Herr Cossa auf die Formeln $DiMoO_4$, $DiWO_4$, $CeMoO_4$ und $CeWO_4$, also auf die Zweiwerthigkeit des Didyms und Cers und auf das Atomgewicht 96,6 bezw. 94,1, während andere Beobachtungen zu dem Atomgewicht 145 bezw. 141,2 und zu einer Drei- oder Vierwerthigkeit sowohl des Didyms, als auch des Cers führen. Nach dieser letzteren Annahme würde man den erwähnten Salzen die Formeln $Di_2(MoO_4)_3$ u. s. w. zuschreiben müssen und dann freilich die Isomorphie derselben mit denjenigen der zweiwerthigen Elemente der Calcium-Baryum-Gruppe nicht erklären können. Allein zu Gunsten einer wirklichen Isomorphie macht Herr Cossa mit Recht die von ihm beobachtete Thatsache geltend, dass manche Calcium- und Bleiminerale einen wechselnden Gehalt an Didym und Cer aufweisen, ebenso dass es ihm gelungen sei, isomorphe Mischungen des Didymmolybdats mit dem Calcium- bezw. dem Bleimolybdat zu erhalten.

Wie unsicher indessen die Ermittelung der Atomgewichte aus dem Isomorphismus ist, oder wie schwer es in gewissen Fällen ist, das auf Grund des Isomorphismus erhaltene Atomgewicht mit dem auf anderem Wege bestimmten (— dasjenige des Didyms = 145 wurde aus der specifischen Wärme des Metalles abgeleitet —) in Einklang zu bringen, zeigt das angeführte Beispiel zur Genüge. In vielen Fällen ist aber der Isomorphismus ein willkommenes Mittel, um die auf anderem Wege bestimmten Atomgewichte einer Controle zu unterziehen. Auch hat derselbe mehrfach eine Revision von Atomgewichtszahlen veranlasst. So hat z. B. die Uebereinstimmung der Gestalten des Vanadinits mit denjenigen des Apatits ($Ca_5P_3O_{12}Fl$), welche für das erste der beiden Minerale eine analoge Formel, d. h. $Pb_5V_3O_{12}Cl$, vermuthen liess, zu der bekannten schönen Arbeit des Herrn Roscoe über das Vanadin und zur Feststellung des richtigen Atomgewichtes dieses Elementes geführt [1]). Hätten wir einen ausreichenden Maassstab, um den Isomorphismus von Verbindungen, deren Zusammensetzung uns nur procentisch bekannt ist, zu beurtheilen, so wäre im bejahenden Falle diese Eigenschaft ein unzweideutiges Mittel zur Feststellung des Atomgewichtes. Es kommen indessen Formähnlichkeiten bei Verbindungen vor, die chemisch durchaus nicht analog sind. Das beste Beispiel liefern in dieser Beziehung die dem regulären Systeme angehörenden zahlreichen Körper von der mannigfaltigsten Zusammensetzung, wie PbS (Bleiglanz), KCl (Sylvin), $KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$ (Alaun), $CaFl_2$ (Fluorit), Cu_2O (Cuprit), $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ (Kalkthongranat), $NaAl_4(SiO_4)_4Cl$ (Sodalith) u. a. mehr, welche in Folge der Unveränderlichkeit der geometrischen Constanten im genannten Systeme nicht nur eine Aehnlichkeit, sondern auch absolute Identität ihrer Gestalten aufweisen. Aber auch in anderen Systemen fehlt es an solchen Substanzen nicht, die ohne Analogie in ihrer Zusammensetzung durchaus nahe geometrische Verhältnisse zeigen. Deshalb hat man auf sie die Bezeichnung isogon angewandt. Dem Isogonismus ist ein theoretischer Werth nicht beizumessen, da es illusorisch wäre, darunter irgend eine verborgene Gesetzmässigkeit zu vermuthen. Um aber zu entscheiden, ob zwei ähnlich gestaltete Körper wirklich isomorph oder nur zufällig isogon sind, hat man, dem Vorgange von Mitscherlich folgend, als Maassstab für den wahren

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1868, Supplb. **6**, 77; 1870, Supplb. **7**, 70; 1872, Supplb. **8**, 95.

Isomorphismus die Fähigkeit, Mischkrystalle nach wechselnden Verhältnissen zu liefern, feststellen wollen. Hierbei ist aber zu erinnern, dass die Bildung von Mischkrystallen nur bei Körpern mit annähernd gleichem Löslichkeitsvermögen möglich ist. In Fällen, bei denen diese Bedingung nicht zutrifft, will H. Kopp[1]) als Ersatz für dieselbe die Fähigkeit zur Bildung orientirter Ueberwachsungen oder regelmässiger Schichtkrystalle in Anspruch nehmen. Nun sind aber solche Ueberwachsungen einer Substanz durch eine andere, wenn von denjenigen Fällen abgesehen wird, bei denen die beiden in Betracht kommenden Körper (z. B. die verschiedenen Alaune) auch Mischkrystalle zu liefern im Stande sind, überaus selten, ja beschränken sich eigentlich nur auf die einzig verbürgte von $CaCO_3$ (Calcit) durch $NaNO_3$. Auf Grund eines Falles dürfte es indessen nicht rathsam erscheinen, eine allgemeine Schlussfolgerung zuzulassen, und ist daher die Annahme, dass eine Entstehung von Schichtkrystallen ein ausreichendes Kriterium für den Isomorphismus zweier Körper sei, vorläufig, aus Mangel an weiteren analogen Fällen mindestens verfrüht.

Nimmt man die mehrerwähnten beiden Salze $CaCO_3$ und $NaNO_3$ aus dem angeführten Grunde des Zustandekommens von Ueberwachsungen als isomorph an, so huldigt man damit der anfänglich von Mitscherlich ausgesprochenen, später aber aufgegebenen Ansicht, dass die Isomorphie auf der gleichen Anzahl der eine Verbindung zusammensetzenden Atome beruht und unabhängig von der Natur derselben sei. Es war die Thatsache der isomorphen Vertretung von K durch das zusammengesetzte Radical NH_4, welche Mitscherlich bekanntlich veranlasste, die ursprüngliche Fassung seines Satzes zu verlassen. Will man aber jetzt nur die Substitution Atom für Atom, selbst bei Ungleichwerthigkeit derselben, als der Isomorphie zuträglich anerkennen, so geräth man in einen unlösbaren Widerspruch. Es wäre dann K und NH_4 nicht isomorph. Da aber als Kriterium für die Isomorphie zweier Körper von ähnlicher Gestalt in erster Linie ihre Fähigkeit, Mischkrystalle zu liefern, angesehen wird, so bliebe nichts Anderes übrig, als entweder die unbestrittene Thatsache der Bildung von Mischkrystallen aus einem Kalium- und einem analog zusammengesetzten Ammoniumsalze zu leugnen, oder zu bekennen, dass das Zustandekommen von Mischkrystallen keinen Maassstab für die Isomorphie derjenigen Körper abgiebt, welche gleiche Form und gleiche Zusammensetzung besitzen. Allerdings hat die Erfahrung gezeigt, dass zu Mischkrystallen nicht nur analog constituirte, sondern ineiner anderen Weise mit einander chemisch verwandte, später zu behandelnde Körper zusammentreten können. Hier handelt es sich aber um die oben besprochenen Erscheinungen und ihre Beurtheilung, und da wäre es doch wohl einfacher und den Thatsachen durchaus entsprechend, eine Isomorphie sowohl bei Substitution nach der Werthigkeit, als auch bei einer solchen Atom für Atom, ungeachtet der Verschiedenheit der Valenz dieser letzteren, unter Annahme sei es einer wechselnden Werthigkeit, sei es eines Zustandekommens ungesättigter Verbindungen, anzuerkennen. Das Beispiel von $CaCO_3$ und $NaNO_3$ würde dann freilich in keine der aufgestellten Kategorien hineingehören; denn weder ist eine wechselnde

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1879, 12, 868 bis 924.

Werthigkeit für Ca, Na oder C, noch eine Vierwerthigkeit für N anzunehmen, ebenso wenig wie sich $NaNO_3$ als ungesättigte Verbindung auffassen lässt. Das Beispiel würde ebenso isolirt dastehen, wie es als isolirter Fall von Ueberwachsungen zweier sich zu Mischkrystallen nicht vereinigenden Körper gelten darf. Zu vergessen ist endlich auch nicht, dass wir sonst keinen weiteren verbürgten Fall von Substitution von Ca durch Na[1]) und von C durch N bei isomorphen Körpern zu verzeichnen haben und auch durch den Hinweis, dass die Summe der Werthigkeit in beiden Verbindungen dieselbe (d. h. 12) ist, nicht viel erreicht wird.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass zur Bestimmung des Atomgewichtes eines Elementes mit Hülfe des Isomorphismus:

1. Elemente in ungebundenem Zustande nicht verwerthbar sind, sondern nur ihre Verbindungen;

2. bei der das fragliche Element enthaltenden Verbindung genau dieselbe Constitution, wie bei derjenigen, welche zum Vergleiche herangezogen wird, vorausgesetzt werden muss;

3. die Kenntniss des Atomgewichtes mindestens eines der Glieder jener isomorphen Reihe (vergl. den folgenden Abschnitt) erforderlich ist, welcher auch das Element angehört, dessen Atomgewicht zu bestimmen ist.

Gehört ein Element gleichzeitig zwei isomorphen Reihen an, so vermag sein Atomgewicht durch den Vergleich seiner Verbindungen mit denjenigen je eines Elementes aus jeder der beiden Reihen um so sicherer bestimmt zu werden. Auch kann ein solches Element als Vermittler zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente der zweiten Reihe dienen.

Isomorphe Reihen der Elemente.

Die zahlreichen, von Mitscherlich selbst und nach ihm ausgeführten krystallographischen Untersuchungen, sowohl an natürlichen Mineralen, als auch an Erzeugnissen der Laboratorien, haben erwiesen, dass gewisse Elemente und zusammengesetzte Radicale in ihren analogen Verbindungen einander vertreten können, ohne wesentliche Veränderung der geometrischen Constanten. Solche Elemente bilden isomorphe Reihen, deren Glieder meist äquivalent sind, d. h. gleiche Werthigkeit besitzen. Es sind indessen auch Fälle bekannt, dass ungleichwerthige Atome einander isomorph vertreten, sodass ungleichwerthige Elemente einer und derselben Reihe zugerechnet werden müssen. So gehört das vierwerthige Blei mit in die Reihe der zweiwerthigen Elemente des Calciums, Strontiums u. s. w.; so schliesst sich das sechswerthige Molybdän an die vierwerthigen Elemente Titan, Zirkonium, Zinn u. s. w. an. Liefern solche Elemente, welche als verschiedenwerthig gelten, analog zusammengesetzte Verbindungen — denn von solchen ist hier nur die Rede —, so müssen diese letzteren zum Theil als ungesättigte angesehen werden. Zieht man es jedoch vor, solche un-

[1]) Man könnte freilich als ein weiteres Beispiel einer solchen Substitution $NaAlSi_3O_8$ (Albit) und $CaAl_2Si_2O_8$ (Anorthit) anführen, zumal in den sogenannten Plagioklasen Mischungen beider Verbindungen mit wechselndem Gehalt an Na und Ca vorliegen. Wir werden indessen weiter sehen, dass für die Beziehungen dieser Verbindungen zu einander auch noch eine andere Erklärung möglich ist.

gesättigte Verbindungen nicht anzunehmen, so bleibt der Ausweg der Annahme einer wechselnden Valenz der Elemente übrig und es würde dann bei den vorerwähnten Beispielen das Blei als zwei- und vierwerthig, das Molybdän als vier- und sechswerthig aufzufassen sein.

Wollte man auf Grund der Isomorphie auf die Werthigkeit und den Wechsel derselben bei Elementen Schlüsse ziehen, so würde man, bis auf wenige Ausnahmen, die Wahrnehmung machen, dass die Elemente ihre Geradwerthigkeit bezw. Ungeradwerthigkeit beibehalten. Verwirft man dagegen den Wechsel der Valenz, so würde man sagen können, dass in isomorphen Körpern in den meisten Fällen geradwerthige Elemente einerseits und ungeradwerthige andererseits sich gegenseitig zu ersetzen vermögen. Als Ausnahme darf vor allen Dingen das Mangan gelten, welches bald geradwerthig, bald ungeradwerthig auftritt, oder bei anderen Voraussetzungen bald geradwerthige, bald ungeradwerthige Elemente ersetzt.

Elemente mit wechselnder Valenz werden demnach naturgemäss auch nicht einer einzigen isomorphen Reihe, sondern zwei oder auch mehreren angehören. In Folge dessen ergiebt es sich ohne Weiteres, dass ein Zusammenhang zwischen den isomorphen Reihen und denjenigen, die sich aus der Periodicität der Atomgewichte ergeben, nur in allgemeinen Zügen besteht.

Im Nachstehenden soll ein Versuch gemacht werden, die bisherigen Ergebnisse krystallographischer Untersuchungen an isomorphen Körpern durch Zusammenstellung der Elemente (und einiger weniger zusammengesetzten Radicale) in Reihen zum Ausdruck zu bringen. Indessen ist von vornherein hervorzuheben, dass manche Elemente vorläufig in keine dieser Reihen mit Sicherheit unterzubringen sind. Sieht man ab von solchen Elementen, deren Bestehen nicht verbürgt ist[1]), und berücksichtigt nur die übrigen 68, so fehlen doch noch bei mindestens sechs von ihnen ausreichende Anhaltspunkte für die Zuordnung in eine isomorphe Reihe. Es sind dies:

Bor, Scandium, Ytterbium, Kohlenstoff, Sauerstoff, Terbium.

Eine Vollständigkeit bei der Aufzählung isomorpher Körper wird hier nicht beabsichtigt; einige typische Beispiele anzuführen, dürfte indessen nicht unzweckmässig erscheinen. Viele derselben sind der vorzüglichen Arbeit des Herrn Haldor Topsöe: „Om Forholdet mellem Sammensaetning, Krystalform og Vaegtfylde“ entnommen[2]). Unter den

[1]) Thulium, Holmium, Philippium, Decipium, Samarium, Gadolinium, Norwegium, $Y\beta$ (Marignac's), $Z\gamma$ (von Lecoq de Boisbaudran), Dysprosium, Idunium und viele andere. Vergl. A. Michaelis, Ausführl. Lehrb. d. anorg. Chem. 1889, 4. Abth., S. 382 ff., 429, 1748 ff. Nach einigen Forschern bestehen einige der genannten unsicheren Elemente ihrerseits aus mehreren, und auch in den bereits näher bekannten werden Componenten vermuthet. So soll sich das Didym nach Einigen aus zwei (Neodidym und Praseodidym), nach Anderen aus neun Grundstoffen zusammensetzen. — [2]) Tidsskrift for Physik og Chemi **8**, 5 bis 33, 193 bis 222, 321 bis 342; 1870, **9**, 225 bis 254. Vergl. auch den interessanten Aufsatz von Herrn Marignac über isomorphe Reihen in Arch. sc. phys. nat. Genève 1859, Nouv. Période, **6**, 105. Die neueste, leider durch zahlreiche störende Druckfehler verunstaltete Zusammenstellung lieferte Herr A. Fock (Krystallographisch-chemische Tabellen, Leipzig 1890). Der von mir verfasste Artikel „Isomorphie“ in v. Fehling's Handwörterb. 1879, **3**, 844 ff. ist in mancher Beziehung bereits veraltet und die Zuzählung einiger der Elemente zu der oder jener isomorphen Reihe nicht immer zutreffend. Ich bedaure es um so mehr, als meine Angaben in das ausgezeichnete Werk von Herrn Ostwald, „Lehrb. d. allg. Chemie“ 1885, **1**, 707 übergegangen sind.

Beispielen ist vermieden worden, regulär krystallisirende Verbindungen anzuführen, da dieselben sich, selbst bei Uebereinstimmung im Habitus, zum Nachweis der Isomorphie wenig eignen. Habituelle Unterschiede können oft auf die Beschaffenheit der Mutterlauge und fremde Beimengungen in derselben zurückgeführt werden (vergl. S. 6, Anm.), doch lässt es sich nicht leugnen, dass analoge Verbindungen einander ferner stehender Elemente derselben Reihe auch im Habitus ihrer Krystalle oft Abweichungen aufweisen.

Erste Reihe: H, K, Rb, Cs, Am, Tl; Na, Li, Ag.

Die Krystallform dieser Elemente ist bis auf diejenige des Silbers (regulär) nicht bekannt. Kalium und Natrium gelten als tetragonal. Die Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride, Cyanide scheinen ausnahmslos regulär zu sein, wenn sie auch, wie Herr O. Lehmann gezeigt hat (vergl. S. 37), zum Theil dimorph sind, nämlich einerseits holoëdrisch, andererseits plagiëdrisch-hemiëdrisch.

Beispiele:

$2\,AmCl\,.\,ZnCl_2$	rhombisch,	$a:b:c$	= 0,7221 : 1 : 0,5696	
$2\,KCl\,.\,ZnCl_2$	„	„	= 0,7177 : 1 : 0,5836	
$LiNO_3$	hexag.-rhomb.	$a:c$	= 1 : 0,8432	
$NaNO_3$	„	„	= 1 : 0,8276	
KNO_3	„	„	= 1 : 0,8255	
$CsNO_3$	„	„	= 1 : 0,8238	
$RbNO_3$	„	„	= 1 : 0,8195	
$TlClO_4$	rhombisch	$a:b:c$	= 0,7978 : 1 : 0,6449	
$AmClO_4$	„	„	= 0,7926 : 1 : 0,6410	
$KClO_4$	„	„	= 0,7817 : 1 : 0,6408	
$Li_2S_2O_6\,.\,2\,H_2O$	rhombisch	$a:b:c$	= 0,5985 : 1 : 1,0355	
$Na_2S_2O_6\,.\,2\,H_2O$ . . .	„	„	= 0,5999 : 1 : 0,9913	
$Ag_2S_2O_6\,.\,2\,H_2O$ . . .	„	„	= 0,5802 : 1 : 0,9850 [1]	
Tl_2SO_4	rhombisch	$a:b:c$	= 0,5539 : 1 : 0,7319	
Am_2SO_4	„	„	= 0,5643 : 1 : 0,7310	
Rb_2SO_4	„	„	= 0,5723 : 1 : 0,7522	
K_2SO_4	„	„	= 0,5727 : 1 : 0,7464	
Cs_2SO_4	„	„	= 0,5805 : 1 : 0,7400	
$KHSO_4$	„	„	= 0,5806 : 1 : 0,7489	
$AmHSO_4$	„	„	= 0,6126 : 1 : 0,7436	
Ag_2SO_4	rhombisch	$a:b:c$	= 0,5713 : 1 : 1,2382	
Na_2SO_4	„	„	= 0,5914 : 1 : 1,2492	
Am_2SeO_4	rhombisch	$a:b:c$	= 0,5335 : 1 : 0,7499	
K_2SeO_4	„	„	= 0,5724 : 1 : 0,7296	
Tl_2SeO_4	„	„	= ? : 1 : 0,7312	
Na_2SeO_4	rhombisch	$a:b:c$	= 0,6021 : 1 : 1,2263	
Ag_2SeO_4	„	„	= 0,5945 : 1 : 1,2558	
$Am_2Mg(SO_4)_2\,.\,6\,H_2O$.	monoklin	$a:b:c$	= 0,7376 : 1 : 0,4891	$\beta = 107^0\ 6$
$K_2Mg(SO_4)_2\,.\,6\,H_2O$ . .	„	„	= 0,7420 : 1 : 0,5003	$\beta = 104^0\ 55$
$Tl_2Mg(SO_4)_2\,.\,6\,H_2O$.	„	„	= 0,7422 : 1 : 0,5002	$\beta = 105^0\ 52$

Analoge Serien liefern die Doppelsalze des Am-, K- und Tl-Sulfates mit Fe-, Ni-, Co-, Zn-, Cd- und Cu-Sulfat mit $6\,H_2O$. Aus den an-

---

[1]) Neue Messungen des Na- und Ag-Salzes lieferte Herr H. Baker; vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 629.

geführten Beispielen, die beliebig vermehrt werden könnten, erhellt die nähere Beziehung von K, Am, Rb, Cs, Tl einerseits und von Li, Na, Ag andererseits. H scheint sich eher der ersten Gruppe anzuschliessen; doch sind die bekannten Fälle nicht zahlreich genug, um sichere Schlüsse zu gestatten. In denjenigen Fällen, bei denen die Krystallform eine reguläre ist, z. B. bei den Alaunen, ist ein Unterschied zwischen den beiden Gruppen dieser einwerthigen Elemente nicht wahrzunehmen.

In den Thonerdealaunen $\overset{I}{R}Al(SO_4)_2 . 12\,H_2O$ namentlich treten sämmtliche genannten acht Elemente und NH_4 an Stelle von $\overset{I}{R}$ ein.

Zweite Reihe: Be, Zn, Cd, Mg, Mn, Fe, Os, Ru, Ni, Pd, Co, Pt, Cu, Ca — Ca, Sr, Ba, Pb.

Auch hier ist die Krystallform der Elemente selbst nur unvollständig bekannt. Eisen, Osmium, Kupfer, Palladium, Platin und Blei, vielleicht auch Nickel und Cadmium sind regulär. Regulär sind auch die Oxyde des Magnesiums, Nickels, Mangans, Cadmiums, Calciums, Strontiums und Baryums.

Beispiele:

Be	hexagonal	$a:c$	= 1:1,5802 [1]
Mg	„	„	= 1:1,6391 [2]
Zn	„	„	= 1:2,1616 ($10\bar{1}1 . 0001 = 68^0\,10'$) [3]
BeO	hexagonal-hemimorph	$a:c$	= 1:1,6305 [4]
ZnO	„ „	„	= 1:1,6034 [5]
Be_2SiO_4, Phenakit	hexag.-rhomb.-tetart.	„	= 1:0,6611
Zn_2SiO_4, Willemit	„ „ „	„	= 1:0,6698
$MnSiFl_6 . 6\,H_2O$	hexag.-rhomboëdr.	„	= 1:0,5043
$NiSiFl_6 . 6\,H_2O$	„ „	„	= 1:0,5136
$ZnSiFl_6 . 6\,H_2O$	„ „	„	= 1:0,5173
$MgSiFl_6 . 6\,H_2O$	„ „	„	= 1:0,5174
$CoSiFl_6 . 6\,H_2O$	„ „	„	= 1:0,5219
$CuSiFl_6 . 6\,H_2O$	„ „	„	= 1:0,5395
$CoPtCl_6 . 6\,H_2O$	„ „	„	= 1:0,5140
$FePtCl_6 . 6\,H_2O$	„ „	„	= 1:0,5144
$NiPtCl_6 . 6\,H_2O$	„ „	„	= 1:0,5161
$MgPtCl_6 . 6\,H_2O$	„ „	„	= 1:0,5171
$ZnPtCl_6 . 6\,H_2O$	„ „	„	= 1:0,5173
$CuPtCl_6 . 6\,H_2O$	„ „	„	= 1:0,5221
$CdPtCl_6 . 6\,H_2O$	„ „	„	= 1:0,5235
$MnPtCl_6 . 6\,H_2O$	„ „	„	= 1:0,5310
ZnS, Wurtzit	hexagonal-hemimorph	„	= 1:0,8002 [6]
CdS, Greenockit	„ „	„	= 1:0,8109 [7]
Mg_2SiO_4, Forsterit	rhombisch	$a:b:c$	= 0,4648:1:0,5857
Mn_2SiO_4, Tephroit	„	„	= 0,4621:1:0,5914
Fe_2SiO_4, Fayalit	„	„	= 0,4584:1:0,5793

[1]) Brögger und Flink, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **9**, 225. — [2]) Des Cloizeaux, Bull. soc. minér. de Fr. 1880, **3**, 111. — [3]) G. Rose, Abh. Akad. Berl. 1849, S. 73. — [4]) Er. Mallard, Bull. soc. fr. de Minér. 1888, **11**, 305. Hautefeuille und Perrey, Compt. rend. 1888, **106**, 487. — [5]) G. vom Rath, Pogg. Ann. 1864, **122**, 406. E. S. Dana, Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 460. — [6]) H. Förstner, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 363. — [7]) O. Mügge, N. Jahrb. Min. 1882, **2**, 18.

$CaCO_3$, Calcit . . .	hexag.-rhomboëdr.	$a:c$	= 1 : 0,8543	
$MnCO_3$, Rhodochrosit	„	„	= 1 : 0,8211	
$FeCO_3$, Siderit . . .	„	„	= 1 : 0,8172	
$MgCO_3$, Magnesit .	„	„	= 1 : 0,8095	
$ZnCO_3$, Smithsonit .	„	„	= 1 : 0,8062	
$Mn[C_6H_2(NO_2)_3O]_2 . 5H_2O$, Manganpikrat	rhombisch	$a:b:c$	= 0,5181 : 1 : 0,2833 [1]	
$Fe[C_6H_2(NO_2)_3O]_2 . 5H_2O$, Eisenpikrat	„	„	= 0,5224 : 1 : 0,2820 [1]	
$MgSO_4 . 7H_2O$, Epsomit .	rhomb.-sphen.	„	= 0,9901 : 1 : 0,5709	
$NiSO_4 . 7H_2O$, Morenosit	„	„	= 0,9815 : 1 : 0,5656	
$ZnSO_4 . 7H_2O$, Goslarit .	„	„	= 0,9804 : 1 : 0,5631	
$FeSO_4 . 7H_2O$, Melanterit	monoklin	„	= 1,1828 : 1 : 1,5427	$\beta = 104^0\ 15{,}5'$ [2]
$CoSO_4 . 7H_2O$, Bieberit	„	„	= 1,1835 : 1 : 1,4973	„ $= 104^0\ 55'$
$Am_2Mn(SO_4)_2 . 6H_2O$ . .	monoklin	„	= 0,7359 : 1 : 0,4972	„ $= 107^0\ 2'$
$Am_2Ni(SO_4)_2 . 6H_2O$ . .	„	„	= 0,7370 : 1 : 0,5032	„ $= 107^0\ 4'$
$Am_2Zn(SO_4)_2 . 6H_2O$ . .	„	„	= 0,7375 : 1 : 0,5009	„ $= 106^0\ 41'$
$Am_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$ . .	„	„	= 0,7376 : 1 : 0,4891	„ $= 107^0\ 6'$
$Am_2Co(SO_4)_2 . 6H_2O$ . .	„	„	= 0,7392 : 1 : 0,4985	„ $= 106^0\ 56'$
$Am_2Cd(SO_4)_2 . 6H_2O$ . .	„	„	= 0,7431 : 1 : 0,4945	„ $= 107^0\ 41'$
$Am_2Cu(SO_4)_2 . 6H_2O$ . .	„	„	= 0,7433 : 1 : 0,4338	„ $= 106^0\ 6'$
$Am_2Fe(SO_4)_2 . 6H_2O$ . .	„	„	= 0,7466 : 1 : 0,4950	„ $= 106^0\ 48'$

Aehnliche, wenn auch gliederärmere isomorphe Reihen entstehen durch Ersatz von Am durch K oder Tl.

$CuBa_2(CHO_2)_6 . 4H_2O$
triklin $a:b:c$ = 0,5706 : 1 : 0,4438 $\alpha = 92^0\ 49'$, $\beta = 109^0\ 3'$, $\gamma = 116^0\ 16{,}5'$ [3])
$ZnBa_2(CHO_2)_6 . 4H_2O$
triklin $a:b:c$ = 0,5790 : 1 : 0,4524 $\alpha = 92^0\ 14'$, $\beta = 109^0\ 49'$, $\gamma = 116^0\ 51'$ [3])

$Zn(C_2H_5 . SO_4)_2 . 2H_2O$, äthylschwefelsaures Zink .	monoklin	$a:b:c$	= 0,7166 : 1 : 0,9776	$\beta = 99^0\ 33'$ [4]
$Cd(C_2H_5 . SO_4)_2 . 2H_2O$, äthylschwefels. Cadmium .	monoklin	„	= 0,7165 : 1 : 0,9728	$\beta = 100^0\ 18'$ [4]
$CaCO_3$, Aragonit . . .	rhombisch	„	= 0,6229 : 1 : 0,7208	
$PbCO_3$, Cerussit	„	„	= 0,6102 : 1 : 0,7230	
$SrCO_3$, Strontianit . .	„	„	= 0,6090 : 1 : 0,7239	
$BaCO_3$, Witherit . . .	„	„	= 0,5949 : 1 : 0,7413	
$PbSO_4$, Anglesit . . .	rhombisch	„	= 0,7852 : 1 : 1,2894	
$SrSO_4$, Coelestin . . .	„	„	= 0,7789 : 1 : 1,2800	
$BaSO_4$, Baryt	„	„	= 0,8152 : 1 : 1,3126	
$CaMoO_4$	tetragonal	$a:c$	= 1 : 1,5458 [5]	
$SrMoO_4$	„	„	= 1 : 1,5738 [5]	
$PbMoO_4$, Wulfenit . .	„	„	= 1 : 1,5771	
$BaMoO_4$	„	„	= 1 : 1,6232 [5]	
$CaWO_4$, Scheelit . . .	„	„	= 1 : 1,5370	
$PbWO_4$, Stolzit	„	„	= 1 : 1,5647	
$K_4FeCy_6 . 3H_2O$ . . .	monoklin	$a:b:c$	= 0,3962 : 1 : 0,4008	$\beta = 90^0\ 33'$
$K_4OsCy_6 . 3H_2O$ . . .	„	„	= ?	
$K_4RuCy_6 . 3H_2O$ . . :	„	„	= ?	
$K_2PdCy_4 . H_2O$	monoklin	„	= 1,9502 : 1 : 2,3487	$\beta = 107^0\ 0'$
$K_2NiCy_4 . H_2O$	„	„	= 1,9465 : 1 : 2,3453	$\beta = 107^0\ 10'$

---

[1]) Th. Hiortdahl, Christiania Vidensk.-Selsk. Forhandl. 1882, Nr. 7 (liegt mir als Sonderabdruck vor). — [2]) V. v. Zepharovich, Wien. Akad. Sitzungsb. 1879, **79**, Abth. 1, 189. — [3]) Friedländer, Zeitschr. f. Kryst. 1879, **3**, 180. — [4]) Hiortdahl, Christiania Vidensk.-Selsk. Forhandl. 1879, Nr. 7 und Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 83. — [5]) Hiortdahl, Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 411.

$CoAs_2$, Smaltin	regulär-pentagonal-hemiëdr., Habitus:	{102}, {100}
$NiAs_2$, Chloanthit . . .	„ „ „ „	{102}, {100}
$PtAs_2$, Sperrylith . . .	„ „ „ „	{102}, {100}
FeS_2, Pyrit	„ „ „ „	{102}, {100}
RuS_2, Laurit	„ wahrsch. „ „ „	{111}, {100}

In dieser Reihe sieht man, wie in der ersten, zwei Gruppen, deren Bindeglied hier Ca ist. Doch neigt sich dieses Element mehr dem Strontium u. s. w. als den Metallen der Magnesium-Zink-Gruppe zu. Auffallend ist es auch, dass das in anderen Verbindungen vierwerthig fungirende Blei, welches dazu noch im periodischen System der Calcium-Baryum-Reihe gar nicht angehört, in allen seinen, mit denjenigen dieser Elemente isomorphen Verbindungen durchgängig dem Strontium am nächsten steht, ja näher als dieses dem Baryum oder dem Calcium. In Serien von Verbindungen, in welchen alle diese vier Elemente vertreten sind, beobachtet man stets die Erscheinung, dass die Strontium- und die Bleiverbindung die Mitte einnehmen, während die Verbindungen der beiden anderen Elemente nach beiden Seiten aussen stehen.

Dritte Reihe: La, Ce, Di, Y, Er.

In dieser Reihe merkt man deutlich eine Zweitheilung: La und Ce einerseits, Y und Er andererseits, während Di sich bald an diese, bald an jene anschliesst, etwa so wie Ca in der vorhergehenden Reihe, ohne die beiden Gruppen enger mit einander zu verbinden. Die mangelhafte chemische Kenntniss der Elemente dieser Reihe zwingt vorläufig dazu, ihnen eine isolirte Stellung zu geben, obwohl sie anscheinend Analogieen mit Ca einerseits, mit Al andererseits darbieten. Nimmt man für Ce bezw. Di die ihnen von den Meisten zugeschriebenen Atomgewichte: 141,2 bezw. 145 und eine Drei- oder Vierwerthigkeit an, so muss man ihrem die beständigsten Salze bildenden Oxyd die Formel Ce_2O_3 bezw. Di_2O_3 zuschreiben. Dann bleibt aber eine Thatsache, auf welche Herr Cossa (vergl. S. 95) hingewiesen hat, ohne Erklärung. Die Molybdate und Wolframate dieser beiden Elemente ähneln nämlich in ihrem Habitus und ihren geometrischen Constanten so sehr den entsprechenden Salzen der Calcium-Baryum-Gruppe, dass man sich unwillkürlich bewogen fühlt, bei denselben eine mit diesen analoge Formel zu vermuthen, wobei man freilich als Atomgewichte Ce = 94,1 und Di = 96,6 annehmen müsste und dadurch mit dem periodischen Systeme in Widerspruch gerathen würde. Die genannte Reihe dieser krystallographisch einander so nahestehenden Verbindungen wäre:

$CaMoO_4$	tetragonal $a : c$	= 1 : 1,5458
Cermolybdat	„ „	= 1 : 1,5588 [1])
Didymmolybdat	„ „	= 1 : 1,5696 [1])
$SrMoO_4$	„ „	= 1 : 1,5738
$PbMoO_4$	„ „	= 1 : 1,5771
$BaMoO_4$	„ „	= 1 : 1,6232
Didymwolframat . . .	„ „	= 1 : 1,5280 [2])
$CaWO_4$	„ „	= 1 : 1,5370
$PbWO_4$	„ „	= 1 : 1,5647
Cerwolframat	„ „	= 1 : 1,5716 [3]).

[1]) Cossa (La Valle), Accad. Lincei 1886 [4], Rendiconti 2, 1. Sem., 320. — [2]) Cossa (Qu. Sella), Accad. Lincei l. c. — [3]) Qu. Sella, Accad. Lincei 1878/79 [3], Transunti 3, 25.

Erst durch weitere chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung der Didym- und Cer-Oxyde, bezw. der Salze, wird zu entscheiden sein, ob für die hier angeführten Cer- und Didymsalze eine den übrigen Molybdaten und Wolframaten oder eine dem Typus $Di_2(MoO_4)_3$ entsprechende Formel anzunehmen ist, mit anderen Worten, ob hier thatsächlicher Isomorphismus oder nur ein zufälliger Isogonismus oder sonst eine bisher noch nicht aufgeklärte Beziehung vorliegt. Für einen echten Isomorphismus sprechen die Ca- und Pb-haltigen Mischkrystalle (vgl. S. 96).

Für den unzweifelhaften Isomorphismus der Elemente der dritten Reihe mögen folgende Beispiele dienen, welche einer Untersuchung des Herrn H. Topsöe entnommen sind[1]):

$2DiCy_3 . 3PtCy_3 . 18H_2O$.	monoklin	$a:b:c$	$= 0,5806:1:0,5517$ $\beta = 107^0 29,5'$
$2CeCy_3 . 3PtCy_3 . 18H_2O$.	„	„	$= 0,5806:1:0,5527$ $\beta = 107^0 33'$
$2LaCy_3 . 3PtCy_3 . 18H_2O$.	„	„	mit den vorigen vollkommen isomorph
$2ErCy_3 . 3PtCy_3 . 21H_2O$.	rhombisch	„	$= 0,8965:1:0,6194$
$2YCy_3 . 3PtCy_3 . 21H_2O$.	„	„	$= 0,8920:1:0,6157$
$La(CyS)_3 . 3HgCy_2 . 12H_2O$	monoklin	„	$= 2,2787:1:2,5787$ $\beta = 92^0 37'$
$Ce(CyS)_3 . 3HgCy_2 . 12H_2O$	„	„	$= 2,2921:1:2,5655$ $\beta = 92^0 39'$
$Di_2(SO_4)_3 . 8H_2O$	monoklin	„	$= 2,9686:1:2,0065$ $\beta = 118^0 8'$[2])
$Y_2(SO_4)_3 . 8H_2O$	„	„	$= 3,0537:1:2,0218$ $\beta = 118^0 40'$
$Er_2(SO_4)_3 . 8H_2O$	„	„	$= 3,1903:1:2,1100$ $\beta = 118^0 28'$
$Di_2(C_2H_3O_2)_6 . 8H_2O$ . . .	triklin	„	$= 0,8417:1:0,8705$ $\alpha = 61^0 11'$, $\beta = 114^0 53'$, $\gamma = 115^0 48'$
$Y_2(C_2H_3O_2)_6 . 8H_2O$ . . .	„	„	$= 0,8354:1:0,8661$ $\alpha = 61^0 8'$, $\beta = 115^0 0'$, $\gamma = 115^0 45,5'$
$Er_2(C_2H_3O_2)_6 . 8H_2O$ . . .	„	„	mit den vorigen vollkommen isomorph.

Vierte Reihe: Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ir, Rh, Ga, In (Ti).

Die Krystallform dieser Elemente selbst, bis auf das Eisen und das Iridium, ist mit Sicherheit nicht bekannt. Das Gallium gilt als regulär; das Chrom wird bald regulär, bald tetragonal, bald hexagonal-rhomboëdrisch angegeben. Die krystallographische Kenntniss der Verbindungen des Galliums und Indiums beschränkt sich auf wenige, unter welchen die meisten dazu noch regulär krystallisiren. Von den vier Elementen Al, Fe, Cr, Mn sind sowohl Oxyde, als auch Oxydhydrate und Salze bekannt, die durchaus isomorph sind. Ausnahmsweise scheint auch Titan hierher zu gehören.

Beispiele:

Cr_2O_3	hexag.-rhomboëdr.	$a:c$	$= 1:1,3770$[3])
Al_2O_3, Korund	„	„	$= 1:1,3636$[4])
Fe_2O_3, Hämatit . . .	„	„	$= 1:1,3603$[5])
Ti_2O_3	„	„	$= 1:1,3167$[6])
$AlO(OH)$, Diaspor	rhombisch	$a:b:c$	$= 0,9372:1:0,6039$
$FeO(OH)$, Goethit	„	„	$= 0,9163:1:0,6008$[7])
$MnO(OH)$, Manganit . . .	„	„	$= 0,8439:1:0,5447$

[1]) Beitr. z. krystallogr. Kenntniss der Salze der sogenannten seltenen Erdmetalle in Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handl. 1874, **2**, Nr. 5. — [2]) Marignac, Mém. Soc. phys. hist. nat. 1855, **14**, 1ère partie, 231; auch Arch. sc. phys. nat. 1849, **11**, 21. — [3]) G. Struever, Accad. Lincei, Memorie 1889 [4], **5**, 519. — [4]) P. W. Jereméjew, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 641. — [5]) Bücking, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 562. — [6]) Ch. Friedel u. J. Guérin, Compt. rend. 1876, **82**, 509. — [7]) Ed. Palla, Zeitschr. f. Kryst. 1886, **11**, 23.

$Cl_2Rh_2(NH_3)_{10}Cl_4$, Chlorpurpureorhodiumchlorid,	rhomb.	$a:b:c$	$= 0{,}9895:1:1{,}5522$ [1])
$Cl_2Co_2(NH_3)_{10}Cl_4$, Chlorpurpureokobaltchlorid . .	„	„	$= 0{,}9825:1:1{,}5347$ [1])
$Cl_2Cr_2(NH_3)_{10}Cl_4$, Chlorpurpureochromchlorid . .	„		
K_3FeCy_6	monoklin	„	$= 1{,}2876:1:0{,}8012\ \beta = 90^0\ 6'$
K_3CoCy_6	„	„	$= 1{,}2861:1:0{,}8093\ \beta = 90^0\ 16{,}5'$
K_3MnCy_6	„		isomorph mit den beiden ersten.
K_3CrCy_6	„		
K_3IrCy_6	„		
K_3RhCy_6	„		

In den regulär krystallisirten Gruppen der Spinelle $= \overset{II}{R}\overset{III}{R_2}O_4$ und der Alaune $= \overset{I}{R_2}\overset{III}{R_2}(SO_4)_4 . 24\,H_2O$, in welchen $\overset{II}{R}$ = Mg, Fe, Zn, Mn; $\overset{I}{R}$ = K, Rb, Cs, Am, Tl, Li, Na, Ag ist, tritt der Isomorphismus von Al, Fe, Cr, Mn oder auch noch von In und Ga deutlich hervor. Namentlich ist die Gruppe der Alaune ausserordentlich gliederreich. Die Herren Hautefeuille und Margottet[2]) stellten Verbindungen von der Zusammensetzung $\overset{III}{R_2}(PO_3)_6$ (R = Cr, Fe) dar und glauben, dass auch $U(PO_3)_6$ mit denselben isomorph sei. $Al_2(PO_3)_6$, für sich regulär krystallisirend, geht mit den übrigen isomorphe Mischungen ein, welche wie die reinen Salze rhombisch sind.

Fünfte Reihe: Cu, Hg, Pb, Ag, Au.

Als Elemente krystallisiren diese Metalle sämmtlich regulär; doch würde dies nicht dazu ausreichen, um sie als isomorph anzusehen. Ihre Zusammengehörigkeit zu einer Reihe könnte übrigens auch deswegen angezweifelt werden, weil keine Verbindungen von gemeinsamem Typus bekannt sind, welche allen diesen Elementen eigen wären. Auch die Legirungen, welche sowohl natürlich vorkommen, als auch künstlich in wechselnden Verhältnissen sich herstellen lassen, zumal sie regulär krystallisiren, bieten keinen genügenden Anhaltspunkt für die Isomorphie. Bekannt sind namentlich: (Ag, Hg) Amalgam, (Au, Hg) Goldamalgam, (Ag, Au) güldisches Silber bezw. Electrum, je nach dem Vorherrschen des Silbers oder des Goldes. Nicht selten wird als Beweis für die Isomorphie des Silbers und Bleis der Gehalt des Bleiglanzes (PbS) und ähnlicher Verbindungen an Silber angesehen; doch ist es nicht ausgeschlossen, dass hier mechanische Gemenge von PbS und Ag_2S, die beide regulär krystallisiren, vorliegen. Für die Isomorphie des Cu und Ag darf weder die reguläre Form des künstlichen Cu_2S, noch die angeblich rhombisch, also dem natürlichen Cu_2S (Chalkosin oder Kupferglanz) isomorph krystallisirte, vermeintliche zweite Modification von Ag_2S (Akanthit) angeführt werden, nachdem erwiesen worden ist, dass ein rhombisches Silbersulfid nicht besteht. Die anzuführenden Beispiele sind nicht zahlreich und vielleicht ist die ganze fünfte Reihe nur provisorisch anzunehmen.

---

[1]) H. Topsöe, bei Jörgensen, Journ. f. pr. Chem. 1883 [2], **27**, 441. — [2]) Compt. rend. 1883, **96**, 849.

Beispiele:

HgO	rhombisch $a:b:c$	$= 0{,}9459:1:0{,}6522$
PbO	„ „	$= 0{,}9764:1:0{,}6706$
HgS, Cinnabarit . . .	hexagonal-rhomboëdr.-tetart. $a:c$	$= 1:1{,}1448$
CuS, Covellin	„ „ „ „	$= 1:1{,}1466$

$CuCl_2 . 2(C_9H_7N . HCl) . 2H_2O$
Cuprichinolinchlorhydrat . monokl. $a:b:c = 1{,}2149:1:1{,}2113$ $\beta = 98^0 39'$ [1])
$HgCl_2 . 2(C_9H_7N . HCl) . 2H_2O$
Mercurichinolinchlorhydrat „ „ $= 1{,}2018:1:1{,}2074$ $\beta = 98^0 11'$ [1])

Sechste Reihe: Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Pb, Th, Mo, Mn, U, Ru, Rh, Ir, Os, Pd, Pt, Te (?).

Die Krystallform der Elemente dieser Reihe ist nicht durchweg bekannt. Silicium, Germanium [2]), Thorium [3]), Iridium, Osmium, Palladium, Platin sind regulär, Iridium und Palladium übrigens auch in einer zweiten, hexagonalen Modification bekannt. Zinn ist dimorph, tetragonal und rhombisch. Zirkonium wird als dimorph angegeben; die nähere Kenntniss dieser Formen fehlt indessen noch. Unbekannt sind die Krystallgestalten des Titans, Molybdäns, Rutheniums, Rhodiums. Von Blei und Mangan ist bereits die Rede gewesen. Die Zugehörigkeit des Urans in diese Reihe folgt aus der Isomorphie seiner Sulfate mit denjenigen des Thoriums [4]). Herr Retgers [5]) reiht an die Platinmetalle das Tellur an, zunächst, weil es wie manche von diesen hexagonal-rhomboëdrisch ist, ferner, weil es Verbindungen liefert, welche der Formel $\overset{I}{R}_2\overset{IV}{R}Cl_6$ entsprechen und wie die analogen des Pt, Sn, Si u. s. w. regulär sind. Die Zugehörigkeit des Te zur S-Reihe bezweifelt der genannte Forscher und vermuthet, wie auch Herr Rammelsberg [6]), dass bezüglich des mit K_2SO_4 isomorph sein sollenden K_2TeO_4 eine Verwechselung vorliegt. Herrn Retgers gelang es auch nicht, isomorphe Mischungen dieses letzteren Salzes mit den entsprechenden der S-Reihe zu erhalten.

Beispiele:

SiO_2, β-Tridymit .	rhombisch	$a:b:c$	$= 0{,}5774:1:0{,}9544$ [7])
TiO_2, Brookit . . .	„	„	$= 0{,}5941:1:1{,}1222$
TiO_2, Rutil	tetragonal	$a:c$	$= 1:0{,}6442$
ZrO_2	„	„	$= 1:0{,}6707$ (?)
SnO_2, Kassiterit . .	„	„	$= 1:0{,}6724$
MnO_2, Polianit . .	„	„	$= 1:0{,}6647$ [8])
MoO_2	„	„	$= 1:0{,}5774$ [9])
ThO_2	„	„	$= 1:0{,}6272$ (?)
RuO_2	„	„	$= 1:0{,}6924$ [10])

[1]) Diese beiden Verbindungen sind von Herrn E. Borsbach dargestellt (Ber. chem. Ges. 1890, **23**, 434 und 439) und krystallographisch untersucht worden. Inaug.-Diss., Basel 1890. — [2]) Winkler, Journ. f. pr. Chem. 1886 [2], **34**, 200. — [3]) Brögger, Zeitschr. f. Kryst. 1883, **7**, 442. — [4]) Das Uran hat Herr Eilh. Wiedemann der Magnesium-Nickelreihe angefügt (Ladenburg, Handw. d. Chem. **5**, 398, Breslau 1887), indem er behauptet, dass eine sonst keinem Chemiker bekannte Verbindung UO mit MgO, NiO u. s. w. isomorph sei! — [5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 70. Vgl. die Bemerkungen des Herrn Muthmann (ibid. S. 396) zu Gunsten der Stellung des Tellurs in der Schwefelreihe und die Erwiderung des Herrn Retgers (ibid. 1892, **9**, 399). — [6]) Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 606. — [7]) Mallard, Bull. soc. franç. de Minér. 1890, **13**, 170. — [8]) E. S. Dana, Zeitschr. f. Kryst. 1888, **14**, 166. — [9]) Panebianco, Accad. Lincei, Memorie für 1880/81 [3], **9**, 418; Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 285. — [10]) Dufet, Bull. soc. franç. de Minér. 1888, **11**, 144. Vielleicht gehört hierher der tetragonale β-Christobalit, vergl. S. 40.

Am_2SiFl_6	hexagonal	$a:c$	= 1 : 0,8268
Am_2TiFl_6	„	„	= 1 : 0,8093 [1])
Am_2SnFl_6	„	„	= 1 : 0,8062
K_2GeFl_6	„	„	= 1 : 0,8039 [2])
$ZnSiFl_6 . 6H_2O$	hexagonal	„	= 1 : 0,5173
$ZnTiFl_6 . 6H_2O$	„	„	= 1 : 0,5136
$ZnZrFl_6 . 6H_2O$	„	„	= 1 : 0,5178
$ZnSnFl_6 . 6H_2O$	„	„	= 1 : 0,5190
$NiSnCl_6 . 6H_2O$	hexagonal	„	= 1 : 0,5169
$NiPdCl_6 . 6H_2O$	„	„	= 1 : 0,5178
$NiPtCl_6 . 6H_2O$	„	„	= 1 : 0,5162
K_2PtCl_4	tetragonal	„	= 1 : 0,416
K_2PdCl_4	„	„	= 1 : 0,4098 [3])
$Si(C_6H_5)_4$	tetragonal	„	= 1 : 0,4397 [4])
$Sn(C_6H_5)_4$	„	„	= 1 : 0,3893 [5])
$Pb(C_6H_5)_4$	„	„	= 1 : 0,3808 [5])
$PtCl_4 . 2(NC_5H_{10}H . HCl)$, Piperidin-Platinchlorid	monoklin	$a:b:c$	= 2,3723 : 1 : 1,0128 $\beta = 90^0\ 5'$ [6])
$SnCl_4 . 2(NC_5H_{10}H . HCl)$, Piperidin-Zinnchlorid	„	„	= 2,4343 : 1 : 1,0226 $\beta = 90^0\ 29'$ [6])
$Th(SO_4)_2 . 9H_2O$	monoklin	„	= 0,5953 : 1 : 0,6851 $\beta = 98^0\ 20'$ [7])
$U(SO_4)_2 . 9H_2O$	„	„	= 0,5970 : 1 : 0,6555 $\beta = 97^0\ 49'$ [8])

Einen weiteren Beweis für die Isomorphie von U und Th lieferten die Herren W. F. Hillebrand und W. H. Mellville[9]). Sie zeigten eine völlige Uebereinstimmung der rhombisch krystallisirenden Verbindung $U(SO_4)_2 . 4H_2O$ mit der isomorphen Mischung $(U, Th)(SO_4)_2 . 4H_2O$.

Für die Isomorphie des Iridiums und des Osmiums mit den übrigen hier in Betracht kommenden Elementen liegen, leider, andere als regulär krystallisirende Verbindungen nicht vor, so die Chlorkalium- und Chlorammonium-Doppelsalze von dem Typus $K_2\overset{IV}{R}Cl_6$. Das Rhodium gilt mit den anderen für isomorph, weil es sich auch an der Zusammensetzung der natürlichen Legirungen der Platinmetalle betheiligt. Dass diese Thatsachen nicht streng beweisend sind, wird aus dem Vorhergehenden hinreichend klar sein. — Aus ähnlichen Gründen ist in die sechste Reihe der Kohlenstoff nicht aufgenommen worden, trotzdem seine Verbindungen durchaus analog zusammengesetzt sind mit denjenigen des Siliciums, Zinns u. s. w. Krystallographische Analogieen zum Beweise des Isomorphismus sind indessen vorläufig nicht beizubringen, wenn man der Aehnlichkeit der Gestalt des Kohlenstoffes selbst (als Diamant) mit derjenigen des metallischen Siliciums nicht eine unberechtigt und übertrieben grosse Bedeutung beimessen will. Das für die Isomorphie des Bleis mit dem Zinn und dem Silicium angeführte Beispiel der Tetra-

---

1) Aus $(10\bar{1}1) . (\bar{1}101) = 72^0\ 30'$ berechnet. Herr Marignac giebt als wahren Winkel 107 bis 108^0 an (Ann. des Mines 1859 [5], **15**, 228). — 2) Paijkull u. Brögger, Zeitschr. f. Kryst. 1889, **15**, 95. Das Ammonium-Germanium-Fluorid scheint nicht untersucht worden zu sein; es genügt indessen auch das Kaliumsalz zum Vergleich, da ja die analogen Kalium- und Ammoniumverbindungen als isomorph anzusehen sind. — 3) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 73. — 4) Arzruni, Ber. chem. Ges. 1886, **19**, 1013. — 5) Düsing, Ber. chem. Ges. 1889, **22**, 2918. — 6) Hiortdahl, Christiania Vidensk.-Selsk. Forhandl. 1878, Nr. 8. — 7) Topsöe, Beitr. z. kryst. Kenntniss der Salze der sog. seltenen Erdmetalle. Bih. till K. Sven. Vet. Akad. Handl. Bd. **2**, Nr. 5, 32, Stockholm 1874. — 8) Fock, Sitzungsb. Akad. Berlin 1886, 606. — 9) Amer. chem. Journ. 1892, **14**, 1.

phenylverbindungen, welche Herr A. Polis mit grosser Geschicklichkeit darstellte, beansprucht eine hohe Bedeutung, nicht nur weil es das erste in dieser Richtung, sondern weil es auch unbedingt beweisend ist.

Siebente Reihe: N, P, V, As, Sb, Bi.

Bis auf den Stickstoff sind die Krystallgestalten der genannten Elemente bekannt. Phosphor und Vanadium[1]) sind regulär; die übrigen sind, wie G. Rose[2]) nachwies, hexagonal-rhomboëdrisch. Da es auch eine zweite Modification des dimorphen Phosphors, eine hexagonal-rhomboëdrische giebt, so ist die Isomorphie auch dieses Elementes mit den übrigen nicht ausgeschlossen. Vielfach wird auch das Tellur dem Arsen, Antimon und Wismuth isomorph angenommen und diese Isomorphie noch auf die natürlichen Legirungen desselben mit Wismuth, den sogenannten Tetradymit, gestützt. Legirungen sind aber, wie schon mehrfach betont worden ist, für die Isomorphie nicht maassgebend, wie ja auch solche Elemente, die verschiedenen Krystallsystemen angehören (z. B. Kupfer und Zink), krystallisirte Legirungen liefern können. Es ist eine mehrfach beobachtete Thatsache, dass Elemente, welche in ungebundenem Zustande durchaus nicht isomorph sind, sich in Verbindungen, namentlich complicirteren, als solche erweisen. Beim Tellur läge aber ein genau entgegengesetzter Fall vor, wollte man seine Isomorphie mit der Arsenreihe gelten lassen: denn in Verbindungen kennt man es nicht als dem Arsen, Antimon oder Wismuth isomorph. — Will man dagegen lediglich die geometrischen Constanten der Krystalle eines Elementes berücksichtigen, um über dessen Stellung innerhalb der isomorphen Reihen zu entscheiden, so käme man leicht dazu, in die hier zu betrachtende Reihe das Magnesium, das Zink, das Beryllium, das Iridium, ja vielleicht auch noch den Schwefel und das Selen mit aufzunehmen — Elemente, die in ihrem sonstigen Verhalten einander fern stehen, keine analoge Verbindungen besitzen und auch bezüglich ihrer chemischen Rolle durchaus nichts mit einander gemein haben. Das Tellur ist also allem Anscheine nach mit den Elementen der siebenten Reihe nur als isogon aufzufassen.

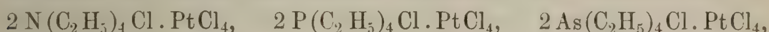
Beispiele:

P	hexagonal-rhomboëdr.	*a* : *c*	= ?
As	„	„	= 1 : 1,4025
Sb	„	„	= 1 : 1,3236
Bi	„	„	= 1 : 1,3035
As_2S_3, Auripigment .	rhombisch	*a* : *b* : *c*	= 0,9240 : 1 : 1,0524
Sb_2S_3, Antimonit . . .	„	„	= 0,9934 : 1 : 1,0188
Bi_2S_3, Bismutit	„	„	= 0,9680 : 1 : 0,9850
$Pb_2As_2S_5$, Dufrénoysit	rhombisch	„	= 0,938 : 1 : 1,531
$Pb_2Sb_2S_5$, Jamesonit .	„	„	= 0,915 : 1 ?
$Pb_2Bi_2S_5$, Cosalit . . .	„	„	= 0,919 : 1 : 1,460
Ag_3AsS_3, Proustit .	hexag.-rhomboëdr.	*a* : *c*	= 1 : 0,8038
Ag_3SbS_3, Pyrargyrit „	„	„	= 1 : 0,7892
KH_2PO_4	tetragonal	„	= 1 : 0,6640
KH_2AsO_4	„	„	= 1 : 0,6633 [3])
AmH_2PO_4	„	„	= 1 : 0,7124
AmH_2AsO_4	„	„	= 1 : 0,7096 [3])

[1]) Brögger u. Flink, Zeitschr. f. Kryst. 1884, 9, 232. — [2]) Berl. Akad. Abh. 1849, 73 ff. — [3]) Topsöe, Wien. Akad. Sitzungsb. 1872, 66, Abth. 2, 32.

$NaH_2PO_4 . H_2O$ . . .	rhombisch	$a:b:c$	= 0,817 : 1 : 0,500	
$NaH_2AsO_4 . H_2O$ . . .	„	„	= 0,8165 : 1 : 0,4983 [1]	
$NaH_2PO_4 . 2H_2O$	rhomb.-sphenoïd.	„	= 0,9147 : 1 : 1,5687 [2]	
$NaH_2AsO_4 . 2H_2O$	„ „	„	= 0,9177 : 1 : 1,6039 [2]	
$Na_2HPO_4 . 7H_2O$ . .	monoklin	„	= 1,2047 : 1 : 1,3272	$\beta = 96^0 57'$ [3]
$Na_2HAsO_4 . 7H_2O$ . .	„	„	= 1,2294 : 1 : 1,3526	$\beta = 97^0 14'$ [3]
$Na_2HPO_4 . 12H_2O$ . .	monoklin	„	= 1,7319 : 1 : 1,4163	$\beta = 121^0 24'$ [4]
$Na_2HAsO_4 . 12H_2O$.	„	„	= 1,7499 : 1 : 1,4121	$\beta = 121^0 49'$ [4]
$Cu(CuOH)PO_4$, Libethenit	rhombisch	„	= 0,7019 : 1 : 0,9601	
$Cu(CuOH)AsO_4$, Olivenit	„	„	= 0,6726 : 1 : 0,9396	
$Pb_5Cl(PO_4)_3$, Pyromorphit	hexag.-pyr.?	$a:c$	= 1 : 0,7362	
$Pb_5Cl(AsO_4)_3$, Mimelesit .	„ „	„	= 1 : 0,7276	
$Pb_5Cl(VO_4)_3$, Vanadinit .	„ „	„	= 1 : 0,7122	
$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 . 8H_2O$, Torbernit	tetrag.	„	= 1 : 2,9382	
$Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2 . 8H_2O$, Zeunerit	„	„	= 1 : 2,9123	
$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 . 8H_2O$, Autunit	rhomb.	$a:b:c$	= 0,9876 : 1 : 2,8530	
$Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2 . 8H_2O$, Uranospinit	„	„	= 0,9999 : 1 : 2,9123	

Die Verbindungen, in welchen Stickstoff mit Phosphor, Arsen u. s. w. isomorph ist, sind verhältnissmässig wenig studirt. Unzweifelhafte Analogieen finden sich in den organischen Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumsalzen bezw. Doppelsalzen. Sie beschränken sich aber wiederum auf regulär krystallisirte Verbindungen, wie:



$2N(C_2H_5)_4Cl . PtCl_4$, $2P(C_2H_5)_4Cl . PtCl_4$, $2As(C_2H_5)_4Cl . PtCl_4$,

während andere analoge Verbindungen eine Isomorphie bisher nicht erkennen lassen; so ist $N(C_6H_5)_3$ mit $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$, $Sb(C_6H_5)_3$ und $Bi(C_6H_5)_3$ und auch diese unter sich nicht isomorph [5]).

Von einigen Forschern wird eine Isomorphie zwischen Nb und Ta mit V vermuthet, und zwar in den Verbindungen der Metasäuren von dem Typus $\overset{II}{R}(XO_3)_2$. Sicher verbürgte Thatsachen fehlen indessen für diese Annahme, wenn man nicht den einer Bestätigung bedürfenden Fall der Isomorphie von $Fe(NbO_3)_2$ — Columbit und $Fe(TaO_3)_2$ — Tantalit mit dem problematischen Dechenit — $Pb(VO_3)_2$ gelten lassen will. Im Allgemeinen bedarf diese Reihe, besonders in Betreff der Beziehungen des Stickstoffs zu den übrigen Elementen, einer eingehenderen Erforschung.

Achte Reihe: Nb, Ta.

Diese beiden Elemente sind in ihren entsprechenden Verbindungen durchaus isomorph, so dass irgend eine Ausnahme in dieser Beziehung nicht besteht. Die krystallographische Kenntniss der mannigfaltigsten Verbindungen des Niobs und Tantals verdanken wir namentlich Herrn Marignac [6]), welcher bekanntlich auch über die chemischen Eigenschaften derselben Klarheit verbreitete und manche bis dahin bestandene irrthümliche Auffassung durch seine vortrefflichen Untersuchungen hinwegräumte.

---

[1]) Dufet, Bull. soc. franç. de Min. 1887, **10**, 99. — [2]) Joly u. Dufet, ibid. 1886, **9**, 194. — [3]) Dufet, ibid. 1887, **10**, 82 und 93. — [4]) Dufet, ibid. 1887, **10**, 79 u. 90. — [5]) Vergl. Arzruni, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 451; bei Michaelis u. v. Soden, Ann. Chem. 1885, **229**, 301; bei Michaelis u. Reese, ibid. 1886, **233**, 46 bis 48; bei Michaelis u. Marquardt, ibid. 1889, **251**, 326 und 334. — [6]) Compt. rend. 1865, **60**, 234 u. 1355; Arch. sc. phys. nat. N. P. 1865, **23**, 167 u. 249; ibid. 1866, **26**, 89; Ann. chim. phys. 1866 [4], **8**, 5 bis 75 und **9**, 249 bis 276.

Beispiele:

K_2NbFl_7	rhombisch	$a:b:c$	$= 0{,}6682 : 1 : 0{,}4699$ [1])
K_2TaFl_7	„	„	$= 0{,}6682 : 1 : 0{,}4610$ [1])
$K_8Nb_6O_{19} . 16H_2O$ . . .	monoklin	„	$= 0{,}7122 : 1 : 0{,}5631$ $\beta = 95^0 31'$ [2])
$K_8Ta_6O_{19} . 16H_2O$ . . .	„	„	$= 0{,}7164 : 1 : 0{,}5480$ $\beta = 95^0 19'$ [2])
$Fe(NbO_3)_2$, Columbit . .	rhombisch	„	$= 0{,}8047 : 1 : 0{,}7156$ [3])
$Fe(TaO_3)_2$, Tantalit . .	„	„	$= 0{,}8166 : 1 : 0{,}6519$

Neunte Reihe: S, Se, Cr, Mn, Mo, W; Te (?), As, Sb.

Die Elemente Schwefel und Selen sind, wie schon Mitscherlich bezüglich des ersteren nachwies und die werthvollen, mit grossem Geschick durchgeführten neuen Untersuchungen von Herrn Muthmann[4]) bewiesen haben, polymorph. Mit Sicherheit lässt sich keine der drei monoklinen Modificationen des Schwefels mit einer der beiden in demselben Systeme krystallisirenden des Selens in Einklang bringen. Dagegen ist es möglich, dass die dritte, hexagonal-rhomboëdrische Modification dieses letzteren Elementes und vielleicht auch der „schwarze Schwefel" von G. Magnus und Herrn Knapp mit dem gediegenen Tellur isomorph sind. Herr Retgers spricht sich gegen die Zugehörigkeit des Tellurs zu dieser Reihe aus (vergl. S. 106) und möchte es der sechsten Reihe zuweisen. Es ist ihm nicht unwahrscheinlich, dass diesem Elemente das Atomgewicht 128 zukomme, welches demselben im periodischen Systeme eine Stellung zwischen Jod und Cäsium, statt zwischen Antimon und Jod verschaffen würde. Es würde dann das Tellur in die Reihe Fe, Ru, Os zu stehen kommen, was wegen der Verbindungen vom Typus $H_2\overset{IV}{R}O_4$ Manches für sich hat. Atomgewichtsbestimmungen, vorgenommen am Tellur durch Herrn W. H. Wills[5]), sowie von den Herren L. Meyer und Seubert, führen ebenfalls zu einer Zahl, die höher als die für Jod ist.

Die Krystallform von Chrom und Mangan ist, wie bereits bemerkt, mit Sicherheit noch nicht ermittelt.

Die beiden Elemente Molybdän und Wolfram, deren Krystallform noch nicht bekannt ist, verhalten sich, wie es scheint, in allen ihren entsprechenden Verbindungen ausnahmslos isomorph. Bis vor Kurzem hatte man auf die Beziehungen des Molybdäns zum Chrom und Schwefel ledig-

---

[1]) Die hier angeführten Axenverhältnisse sind aus den Angaben des Herrn Marignac (Ann. chim. phys. 1866 [4], **8**, 36 u. **9**, 267; Arch. sc. phys. nat. 1865, N. P. **23**, 265 u. 1866, N. P. **26**, 108) abgeleitet. Herr Rammelsberg hat in Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 235 und 236 den Irrthum begangen, dass er die Fläche e des Herrn Marignac, welche {011} entspricht, für {111} angesehen und seine Berechnung darauf gegründet hat. Bei Herrn Marignac (Arch. sc. phys. nat. N. P. 1865, **23**, 266 u. Ann. chim. phys. 1866, **8**, 34) ist für das Nb-Salz $e:e$, d. h. (011).(0$\bar{1}$1), 120° 30′ angegeben. Offenbar ein Irrthum und müsste 129° 30′ (berechnet 129° 40′) lauten, da $e:E$, d. h. (011).(010), 115° 10′ beträgt. — [2]) Diese, Herrn Marignac (Ann. chim. phys. 1866 [4], **8**, 21 u. **9**, 261; Arch. sc. phys. nat. 1865. N. P. **23**, 251 u. 1866, N. P. **26**. 102) entlehnten Angaben sind, sowohl was die chemische Formel, als auch die geometrischen Constanten betrifft, an Stelle der unrichtigen in Herrn Rammelberg's Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 563 u. 564 zu setzen. — [3]) Diese beiden Axenverhältnisse entsprechen den angeführten Formeln nicht genau, da die beiden natürlichen Minerale stets neben Eisen noch Mangan und überdies stets beide Säuren neben einander enthalten. — [4]) Zeitschr. f. Kryst. 1890, **17**, 336. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 1880, **202**, 242.

lich auf Grund der Mischkrystalle, in denen diese Elemente als Säurebildner neben einander nachgewiesen worden sind, geschlossen. Namentlich war es der Chromgehalt mancher Wulfenite ($PbMoO_4$), der als Beweis für die Isomorphie von Cr und Mo immer wieder angeführt wurde. Ebenso berechtigt würde dann auch für die Isomorphie von Mo mit S, beziehungsweise von Molybdaten und Sulfaten, der Umstand anzusehen sein, dass es v. Zepharovich[1]) gelungen ist, in dem bekannten Salze $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 . 6 H_2O$ einen Theil der Schwefelsäure durch Molybdänsäure zu ersetzen (bis zu 38,5 Proc. MoO_3 neben 16,4 Proc. SO_3), ohne erhebliche Aenderung der Krystallform und der geometrischen Constanten zu beobachten. Einen ähnlichen, auf isomorpher Vertretung beruhenden Nachweis der Zugehörigkeit des Wolframs und Molybdäns zur Schwefelreihe lieferte neuerdings Herr Retgers[2]), indem er Mischkrystalle von K_2WO_4 bezw. K_2MoO_4 mit K_2MnO_4 darstellte. Ausser diesen indirecten Beweisen für die Isomorphie des Mo mit der Schwefel-Chromreihe findet sich in der Litteratur nur noch eine, allerdings der Controle bedürfende Angabe von Gentele[3]) über $Na_2MoO_4 . 10 H_2O$, dessen Krystalle „von vollkommen demselben Aussehen wie Glaubersalz“ sein sollen. Den directen Nachweis für die Isomorphie von Mo mit S und Cr zu führen, gelang es nun Herrn Wyrouboff[4]), welchem es glückte, die Verbindungen $MgSO_4 . 5 H_2O$, $MgCrO_4 . 5 H_2O$ und $MgMoO_4 . 5 H_2O$ in durchaus mit einander und mit Kupfervitriol ($CuSO_4 . 5 H_2O$) isomorphen Krystallen zu erhalten und zu untersuchen. Das Molybdän ist hiernach als Bindeglied zwischen den Elementen der Schwefelreihe und dem Wolfram, mit welchem es sich, wie oben bemerkt, durchaus isomorph verhält, anzusehen. Directe Beziehungen des Wolframs selbst zu den übrigen Elementen der Reihe wären noch zu entdecken.

Von vielen Seiten werden Arsen, Antimon und Wismuth dem Tellur angereiht, weil auch sie als Elemente hexagonal-rhomboëdrisch krystallisiren und weil das Wismuth mit dem Tellur als Tetradymit angeblich Legirungen von wechselndem Gehalt an beiden Elementen und in derselben Gestalt, wie diese, krystallisirend liefert (vgl. S. 108). Andererseits findet man eine Analogie des Arsens und Antimons mit dem Schwefel in ihren Verbindungen mit den Elementen der Eisengruppe, einschliesslich des Platins — Verbindungen, in welchen diese Metalle als zweiwerthig sich verhalten, und welche der Formel $\overset{II}{M}X$ bezw. $\overset{II}{M}X_2$ entsprechen, wobei $\overset{II}{M}$ = Fe, Mn, Ni, Co, Pt, Ru und X = S, As, Sb ist. Wenn auch eine vollständige Klarheit über die gleiche Rolle des Schwefels, Arsens und Antimons in den erwähnten Verbindungen noch nicht besteht, zeigen diese letzteren doch so ausgesprochene Aehnlichkeiten in den geometrischen Constanten nicht nur, sondern auch in dem Habitus ihrer Krystalle, dass eine wirkliche Isomorphie anzunehmen geboten erscheint.

Die auffallendste Aehnlichkeit der vier erstgenannten Elemente giebt sich hauptsächlich in den Verbindungen von der Formel $\overset{I}{M}_2XO_4$ kund, in welchen sie säurebildend auftreten.

---

[1]) Wien. Akad. Sitzungsb. 1868, **53**, Abth. 2, 118 ff. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 63. — [3]) Journ. f. pr. Chem. 1860, **81**, 412. — [4]) Bull. soc. fr. de Min. 1889, **12**, 69, 71 und 371.

Beispiele:

K_2SO_4	rhomb. $a:b:c$	= 0,5727 : 1 : 0,7464
K_2SeO_4	„ „	= 0,5724 : 1 : 0,7296
K_2CrO_4	„ „	= 0,5695 : 1 : 0,7297
K_2MnO_4	„ „	= 0,5638 : 1 : 0,7571

$Ag_2SO_4 . 4NH_3$	tetragonal $a:c$	= 1 : 0,5328
$Ag_2SeO_4 . 4NH_3$	„ „	= 1 : 0,5381
$Ag_2CrO_4 . 4NH_3$	„ „	= 1 : 0,5478

$CaSO_4 . 2H_2O$, Gyps . .	monokl. $a:b:c$	= 0,6896 : 1 : 0,4133 $\beta = 98^0 58'$
$CaSeO_4 . 2H_2O$	„	isomorph mit Gyps [1])
$CaCrO_4 . 2H_2O$	„	„ „ „ [2])

$MgSO_4 . 5H_2O$	triklin	$a:b:c$ = 0,6021 : 1 : 0,5604
		$\alpha = 75^0\ 5'$, $\beta = 98^0 31'$, $\gamma = 108^0 58'$ [3])
$MgCrO_4 . 5H_2O$	„	$a:b:c$ = 0,5883 : 1 : 0,5348
		$\alpha = 76^0\ 9'$, $\beta = 97^0 17'$, $\gamma = 108^0 14'$ [4])
$MgMoO_4 . 5H_2O$	„	$a:b:c$ = 0,5264 : 1 : 0,5732
		$\alpha = 80^0 43'$, $\beta = 98^0 52'$, $\gamma = 107^0 28'$ [5])

Mit dieser Reihe der Magnesiumsalze isomorph sind ferner die Verbindungen: $FeSO_4 . 5H_2O$, $CuSO_4 . 5H_2O$, $MnSO_4 . 5H_2O$, $CuSeO_4 . 5H_2O$, $MnSeO_4 . 5H_2O$, $ZnSeO_4 . 5H_2O$, $CoSeO_4 . 5H_2O$, deren Kenntniss den Herren Ch. de Marignac und Haldor Topsöe zu verdanken ist. (Vergl. Ann. des Mines 1856 [5], **9**, 9, und Kryst.-Kemiske Undersög. over de selensure Salte. Diss. Kjöbenhavn 1870.)

$NiSO_4 . 6H_2O$	tetragonal $a:c$	= 1 : 1,9062
$NiSeO_4 . 6H_2O$	„ „	= 1 : 1,8880

$MgSO_4 . 6H_2O$	monokl. $a:b:c$	= 1,4039 : 1 : 1,6623 $\beta = 98^0 34'$
$MgSeO_4 . 6H_2O$	„ „	= 1,3845 : 1 : 1,6850 $\beta = 98^0 30'$

$MgSO_4 . 7H_2O$	rhombisch „	= 0,9901 : 1 : 0,5709
$MgSeO_4 . 7H_2O$	„	isomorph mit dem vorigen Salz
$MgCrO_4 . 7H_2O$	„ „	= 0,9901 : 1 : 0,5735

Da nach der zweiten Reihe Mg durch Ni, Co, Mn, Zn, Fe, Cu ersetzt werden kann, so ergiebt sich für alle Vitriole und die entsprechenden Selenate mit 5-, 6-, 7 H_2O eine fast durchgängige Isomorphie, welche nur dann nicht zum Vorschein kommt, wenn das eine oder andere Salz dimorph und in der von der Reihe abweichend krystallisirenden Modification stabil ist.

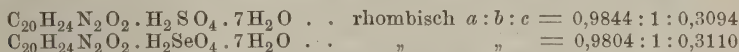
$Na_2SO_4 . 10H_2O$	monokl. $a:b:c$	= 1,1161 : 1 : 1,2382 $\beta = 107^0 45'$
$Na_2SeO_4 . 10H_2O$	„ „	= 1,1059 : 1 : 1,2384 $\beta = 107^0 54'$ [6])
$Na_2CrO_4 . 10H_2O$	„ „	= 1,1127 : 1 : 1,2496 $\beta = 107^0 43'$

Auch in den Alaunen vermag das Selen den Schwefel zu vertreten. Bekannt sind von selensauren Salzen dieser Reihe diejenigen von Am-

---

[1]) Vergl. H. Topsöe, Tidsskr. f. Phys. og Chem. 1869, **8**, 204 (Nr. 26). — [2]) H. v. Foullon, Jahrb. geol. Reichsanst. 1890, **40**, 423. — [3]) Wyrouboff, Bull. soc. fr. de Minér. 1889, **12**, 371. — [4]) Derselbe, ibid. p. 69. — [5]) Derselbe, ibid. p. 71. Alle diese Werthe gebe ich nach dem Original, wenn ich auch von ihrer Genauigkeit nicht überzeugt bin, vielmehr auf Grund einer annähernden Berechnung glaube, dass sie einer Correction bedürfen. — [6]) Topsöe, Kryst. Kem. Undersög. over de selens. Salte, Kjöbenhavn 1870, p. 16. Nach Gentele (Journ. f. pr. Chem. 1861, **82**, 58) soll auch $Na_2MnO_4 . 10H_2O$ hierher gehören: „die Krystalle hatten die strahlige Form des Glaubersalzes“. Eine solche Versicherung genügt nicht. Hier anzureihen wäre auch das Salz $Na_2MoO_4 . 10H_2O$ (vergl. S. 111).

monium-Aluminium, von Natrium-Aluminium, von Kalium-Aluminium und von Kalium-Chrom[1]). Sie krystallisiren sämmtlich regulär, wie die entsprechenden Sulfate. Herrn H. Topsöe[2]) verdanken wir ferner den Nachweis vollkommener Isomorphie der Salze $\overset{I}{R}_2SeO_4 . \overset{II}{R}SeO_4, 6H_2O$ mit den entsprechenden Sulfaten. Hierbei ist $\overset{I}{R}$ = Am oder K und $\overset{II}{R}$ = Mg, Ni, Co, Fe, Zn, Cu, Mn, Cd. Durch die Untersuchungen von Herrn Bunsen[3]) und Werther[4]) zeigte es sich, dass $\overset{I}{R}$ auch Cs, Rb und Tl (in den Sulfaten) sein kann. Alle diese Doppelsalze krystallisiren im monoklinen System und weisen ausserordentlich ähnliche geometrische Constanten auf (vergl. z. B. S. 100 und 102). — Auch mit organischen Radicalen bilden Schwefelsäure und Selensäure isomorphe Verbindungen, wie es z. B. Herr Hiortdahl[5]) für die beiden sauren Chininsalze fand.



$C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4 . 7H_2O$ . .	rhombisch $a:b:c$	= 0,9844 : 1 : 0,3094
$C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SeO_4 . 7H_2O$ . .	„ „	= 0,9804 : 1 : 0,3110

Für die Isomorphie von S, As und Sb mögen folgende Beispiele Erwähnung finden:

NiS, Millerit	hexagonal $a:c$	= 1 : 0,9886
NiAs, Nickelin	„ „	= 1 : 0,9462
NiSb, Breithauptit	„ „	= 1 : 0,9914
FeS_2, Markasit	rhombisch $a:b:c$	= 0,7623 : 1 : 1,2167
$FeAs_2$, Löllingit	„ „	= 0,6689 : 1 : 1,2331

Pentagonal-hemiëdrisch sind die Verbindungen:

MnS_2, Hauerit,
FeS_2, Pyrit,
CoAsS, Kobaltin[6]),
NiSbS, Ullmannit,
$CoAs_2$, Smaltin,
$NiAs_2$, Chloanthit,
$PtAs_2$, Sperrylith und wahrscheinlich auch
RuS_2, Laurit.

Da die hier in Betracht kommenden Metalle sämmtlich der zweiten Reihe angehören und in ihren entsprechenden Verbindungen isomorph sind, so dürfte die angeführte Reihe der Sulfide, Arsenide und Antimonide für die Isomorphie von S, As und Sb sprechen.

Beispiele für die Isomorphie von Mo und W:

MoO_3	rhombisch $a:b:c$	= 0,825 : 1 : 0,861
WO_3	„ „	= 0,8357 : 1 : 0,8675

---

[1]) Wohlwill, Inaug.-Diss., Göttingen 1860 und Ann. Chem. Pharm. 1860, **114**, 191. R. Weber, Pogg. Ann. 1859, **108**, 619. — [2]) Krystallografisk-kemiske Undersögelser over de selensure Salte (Doctor-Dissertation), Kjöbenhavn 1870. Das Salz $K_2Ni(SeO_4)_2 . 6H_2O$ hat vom Rath (Pogg. Ann. 1862, **116**, 365) untersucht. Die Messungen stehen ebenda 1862, **115**, 483, sind aber irrthümlich auf eine andere Zusammensetzung bezogen worden. — [3]) Pogg. Ann. 1861, **113**, 351 und 370. — [4]) Journ. f. pr. Chem. 1864, **92**, 132 ff. — [5]) Christiania Vid. Selesk. Forhandl. 1878, Nr. 12. — [6]) Ob Kobaltin in der That CoAsS bezw. $CoAs_2 . CoS_2$ ist oder eine „isomorphe“ Mischung beider Verbindungen, mag dahingestellt bleiben. Ueber die wahrscheinliche chemische Natur der Arsenopyrite (Arsenkiese) wird später die Rede sein. Deshalb sind sie im Text als Zwischenglieder zwischen Markasit und Löllingit nicht aufgenommen worden.

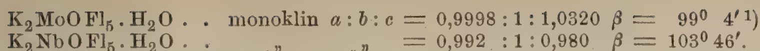
$CaMoO_4$	tetragonal	$a:c$	= 1 : 1,5458
$CaWO_4$, Scheelit . .	„	„	= 1 : 1,5370
$PbMoO_4$, Wulfenit . .	„	„	= 1 : 1,5771
$PbWO_4$, Stolzit . . .	„	„	= 1 : 1,5647
$(NH_4)_2MoS_4$	rhombisch	$a:b:c$	= 0,7845 : 1 : 0,5692 [1])
$(NH_4)_2WS_4$	„	„	= 0,7783 : 1 : 0,5675 [2])
$KWO_2Fl_3 . H_2O$ . . .	„	„	= 0,5243 : 1 : 0,7350
$KMoO_2Fl_3 . H_2O$ . .	„		isomorph dem vorigen
$(NH_4)_2WO_2Fl_4$ . . .	„	„	= 0,8258 : 1 : 1,0047
$(NH_4)_2MoO_2Fl_4$ . . .	„	„	= 0,8413 : 1 : 1,0164 [3])
$K_2WO_2Fl_4 . H_2O$ . .	monoklin	$a:b:c$	= 1,0019 : 1 : 1,0481 $\beta = 98^0 47'$ [4])
$K_2MoO_2Fl_4 . H_2O$ . .	„	„	= 1,0006 : 1 : 0,9994 $\beta = 103^0 29'$ [4]).

Mögen vorstehende Beispiele für den Nachweis des Isomorphismus zwischen den Molybdän- und Wolfram-Verbindungen genügen. Vielleicht liesse sich noch das eine oder andere mehr anführen; indessen wird dies nicht leicht, da trotz der vielen bekannten Salze der Molybdänsäure und der Wolframsäure analog zusammengesetzte nicht zahlreich sind. Sie besitzen meist einen abweichenden Wassergehalt und lassen sich dann nicht mehr als isomorph betrachten. Manche der angegebenen Formeln sind auch nicht zuverlässig, bedürfen vielmehr einer Controle und Richtigstellung. So haben, um nur ein Beispiel anzuführen, neuerdings die Herren Mauro und E. Scacchi [5]) gezeigt, dass dem von Herrn Delafontaine [6]) als $NH_4MoO_2Fl_3 . H_2O$ beschriebenen, von Herrn Marignac gemessenen Salze die Zusammensetzung $(NH_4)_3MoO_2Fl_5$ zukomme. Hierdurch erklärt es sich, warum seine Constanten nur auf gekünstelte Weise, durch Multiplication mit einer irrationalen Zahl auf diejenigen der Verbindung $NH_4WO_2Fl_3 . H_2O$ zurückgeführt werden konnten [7]).

Schon längst hatte Herr Marignac [8]) auf die merkwürdige Aehnlichkeit der Krystallgestalten mancher Oxyfluoride des Wolframs mit denen der Oxyfluoride des Niobs und der Fluoride der Elemente der Siliciumreihe hingewiesen und dieselben für isomorph erklärt (vergl. auch S. 95). Unter diesen Verbindungen fanden sich aber keine von durchaus analoger Zusammensetzung, so dass auf einen Isomorphismus des Niobs etwa mit dem Wolfram oder Molybdän nicht geschlossen werden konnte. Herrn E. Scacchi [9]) gelang indessen der Nachweis des Isomorphismus von Verbindungen, welche sich nur durch den Ersatz von Nb durch Mo, Atom für Atom, unterscheiden:

---

[1]) K. Haushofer, Zeitschr. f. Kryst. 1884, 8, 378. — [2]) H. Vater, Zeitschr. f. Kryst. 1885, 10, 392. — [3]) E. Scacchi, Accad. Lincei 1886 [4], Rendic. 2, 331. — [4]) Scacchi, Accad. Lincei 1887 [4], Mem. 4, 491 ff. — [5]) Accad. Lincei 1889, Rendiconti 5, 2° sem. 254. — [6]) Arch. sc. phys. nat. 1867, N. P. 30, 232 bis 256, speciell 250. — [7]) Danach sind die Angaben der Herren Topsöe (Tidssk. f. Phys. og Chemi 1869, 8, 208) und Rammelsberg (Kryst.-phys. Chem. 1881, 1, 239) zu berichtigen. Herr Fock, dessen „Kryst.-chem. Tabellen“ ein Jahr nach der Veröffentlichung der Arbeit des Herrn Mauro erschienen sind, hat diese letztere offenbar übersehen und auf S. 25 die alte irrthümliche Angabe wieder abgedruckt. — [8]) Ann. chim phys. 1863 [3], 69, 70; auch Compt. rend. 1862, 55, 888; Ann. des Mines 1859 [5], 15, 235; Compt. rend. 1865, 60, 234 und 1355; ausführlicher: Arch. sc. phys. nat. 1865, N. P. 23, 257 bis 259; auch Ann. chim. phys. 1866 [4], 8, 26 und 27. — [9]) Accad. Lincei 1887 [4], Mem. 4, 498.



$K_2MoOFl_5 . H_2O$ . .	monoklin $a:b:c$	$= 0,9998 : 1 : 1,0320$	$\beta = 99^0\ 4'$ [1]
$K_2NbOFl_5 . H_2O$ . .	„ „	$= 0,992 : 1 : 0,980$	$\beta = 103^0\ 46'$.

Sehr nahe stehen diese Gestalten freilich zu einander nicht, jedoch nicht entfernter als die beiden zuletzt aufgeführten Verbindungen des Wolframs und Molybdäns, deren Isomorphismus wohl von keiner Seite angezweifelt werden dürfte. Auf dieses eine Beispiel hin übrigens Nb und Mo für isomorph zu erklären, wäre nicht rathsam: dafür müssen weitere Fälle bekannt werden.

Zehnte Reihe: Fl, Cl, Br, J, Mn; Cy.

Von diesen Elementen ist nur das Jod krystallisirt bekannt — es gehört dem rhombischen System an. Cl, Br und J sind fast durchgängig in allen ihren analogen Verbindungen isomorph. Der Isomorphismus mit den entsprechenden Fluorverbindungen tritt im beschränkteren Maasse zu Tage. Das Mangan ist mit Chlor u. s. w. isomorph nur in den Salzen von der Zusammensetzung $\overset{I}{M}XO_4$, in welchen es als X säurebildend fungirt. Bezüglich des Cyans, welches sich ja wie ein Haloïd verhält, liegen wenige Fälle von genügender Beweiskraft vor. Die meisten seiner Verbindungen, die mit denjenigen der übrigen Glieder der Reihe analoge Zusammensetzung haben, gehören dem regulären System an, während die in anderen Systemen krystallisirenden einen directen Vergleich mit den Chloriden u. s. w. nicht zulassen, da sie meist einen abweichenden Wassergehalt aufweisen.

Beispiele:

$NaCl . 2H_2O$	monoklin $a:b:c$	$= 1,129 : 1 : 0,682$	$\beta = 98^0\ 18'$ [2]
$NaBr . 2H_2O$	„ „	$= 1,1738 : 1 : 0,6469$	$\beta = 97^0\ 14'$ [3]
$NaJ . 2H_2O$	„	isomorph mit den vorigen.	
$HgCl_2$	rhombisch „	$= 0,6788 : 1 : 0,9358$ [4]	
$HgBr_2$	„ „	$= 0,6817 : 1 : 0,9975$ [5]	
HgJ_2	„ „	$= 0,6494 : 1 :$?	
Hg_2Cl_2	tetragonal $a:c$	$= 1 : 1,7414$	
Hg_2J_2	„ „	$= 1 : 1,6726$	
$PbCl_2$, Cotunnit . . .	rhombisch $a:b:c$	$= 0,8408 : 1 : 0,4995$ [6]	
$PbBr_2$	„ „	$= 0,8451 : 1 : 0,4968$ [6]	
$MnCl_2 . 4H_2O$	monoklin „	$= 1,1525 : 1 : 0,6445$	$\beta = 99^0\ 25'$
$MnBr_2 . 4H_2O$	„ „	$= 1,165 : 1 : 0,645$	$\beta = 99^0\ 6'$
$MgPtCl_6 . 12H_2O$ . .	hexagonal $a:c$	$= 1 : 0,7057$	
$MgPtBr_6 . 12H_2O$ . .	„ „	$= 1 : 0,6974$	
$MnPtCl_6 . 12H_2O$ . .	„ „	$= 1 : 0,7073$	
$MnPtBr_6 . 12H_2O$ . .	„ „	$= 1 : 0,7025$ [7]	

---

[1]) In einer vorläufigen Mittheilung der Herren Mauro und Panebianco, Ber. chem. Ges. 1882, 15, 2509, geschieht bereits dieser Verbindung Erwähnung, jedoch irrthümlich als einer rhombisch krystallisirenden. — [2]) Hankel, Pogg. Ann. 1841, 53, 623. — [3]) Mitscherlich, ibid. 1829, 17, 385. — [4]) So, nicht wie bei Herrn Rammelsberg, Kryst.-phys. Chem. 1881, 1, 257. — [5]) Th. Hiortdahl, Christiania Vid. Selsk. Forhandl. 1878, Nr. 9; Ref. Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 302. — [6]) Diese Constanten sind von Herrn Hiortdahl, l. c. aufgestellt worden. — [7]) Die entsprechenden Jodide sind mit den Chloriden und Bromiden nicht vergleichbar, da sie nicht $12H_2O$, sondern $9H_2O$ enthalten. Vergl. H. Topsöe, Overs. k. dansk. Vidensk. Selsk. Forhandl. 1868, 123 bis 157; 1869, 74 bis 97.

$MgSnFl_6 . 6H_2O$ . . .	hexagonal	$a:c$	= 1 : 0,5206
$MgSnCl_6 . 6H_2O$ . . .	„	„	= 1 : 0,5083
$NiPtCl_6 . 6H_2O$ . . .	hexagonal	„	= 1 : 0,5162
$NiPtBr_6 . 6H_2O$ . . .	„	„	= 1 : 0,5136
$NiPtJ_6 . 6H_2O$ . . .	„	„	= 1 : 0,5186

Zahlreiche Verbindungen, bei welchen sich einerseits Mg, Zn, Ni, Co, Fe, Mn, Cd, Cu — ($\overset{II}{R}$), andererseits Si, Ti, Zr, Sn, Pt, Pd — ($\overset{IV}{R}$), dann wiederum Fl, Cl, Br, J — ($\overset{I}{X}$) vertreten und die sämmtlich der Formel $\overset{II}{R}\overset{IV}{R}\overset{I}{X}_6 . 6H_2O$ entsprechen, bilden eine mannigfaltige Reihe isomorpher Verbindungen, für welche auf die „Kryst.-phys. Chemie“ (1881) des Herrn Rammelsberg, sowie auf die Arbeiten der Herren Marignac[1]) und Topsöe[2]) verwiesen werden mag. Von den sich ergebenden 192 analogen Verbindungen sind anscheinend nur 33 genauer untersucht und isomorph befunden worden.

$AgClO_3$	tetragonal	$a:c$	= 1 : 0,9325	
$AgBrO_3$	„	„	= 1 : 0,943	
$Ba(ClO_3)_2 . H_2O$ . . .	monoklin	$a:b:c$	= 1,1446 : 1 : 1,2048	$\beta = 95^0\ 0'$
$Ba(BrO_3)_2 . H_2O$ . . .	„	„	= 1,1486 : 1 : 1,2136	$\beta = 93^0\ 2'$
$KClO_4$	rhombisch	„	= 0,7817 : 1 : 0,6396	
KJO_4	„	„	= 0,785 : 1 : 0,6502	
$KMnO_4$	„	„	= 0,7974 : 1 : 0,6492	
NH_4ClO_4	„	„	= 0,7926 : 1 : 0,6410	
NH_4MnO_4	„	„	= 0,814 : 1 : 0,656	

Neben den S. 109 erwähnten Verbindungen Pyromorphit, Mimetesit und Vanadinit kennt man ein mit denselben isomorphes, in der Natur weit verbreitetes Mineral Apatit, $Ca_5Fl(PO_4)_3$, in welchem häufig ein Theil, niemals aber das ganze Fluor durch Chlor ersetzt ist. Da Ca und Pb sich sehr oft isomorph verhalten, so wäre schon die Aehnlichkeit der Form des Pyromorphits und Apatits ausreichend, um auch auf die Isomorphie von Cl und Fl zu schliessen. Herrn Ditte ist es indessen durch eine Reihe schöner Arbeiten[3]) gelungen, die mannigfaltigsten „Apatite“ darzustellen, welche sämmtlich der Formel $\overset{II}{R}_5X(ZO_4)_3$ entsprechen und einander isomorph sind. In diesen Verbindungen ist $\overset{II}{R}$ = Ca, Ba, Sr, Pb, Mg, Mn, in einem Falle auch Fe; X = Cl, Br, J, Fl, und Z = P, As, V. Messungen liegen aber leider nicht vor.

		$a:b:c$
$Cl_2Rh_2(NH_3)_{10} . Cl_4$, Chlorpurpureorhodiumchlorid	rhombisch	= 0,9895 : 1 : 1,5522[4])
$Br_2Rh_2(NH_3)_{10} . Br_4$, Brompurpureorhodiumbromid . . .	„	= 0,9919 : 1 : 1,5542
$J_2Rh_2(NH_3)_{10} . J_4$, Jodpurpureorhodiumjodid	„	= 0,979 : 1 : 1,545

---

[1]) Arch. sc. phys. nat. 1860, N. P. **8**, 121 ff.; ausführl.: Ann. chim. phys. 1860 [3], **60**, 257 bis 307; Ann. des Mines 1859 [5], **15**, 221 bis 290. — [2]) Citirt in Anm. 7 a. v. S. — [3]) Compt. rend. 1882, **94**, 1592; 1883, **96**, 575, 846 und 1226; 1884, **99**, 792 und 967. — [4]) H. Topsöe bei Jörgensen, Journ. f. pr. Chem. 1883 [2], **27**, 441, 463, 470.

			$a:c$	
$PtCl_4 . 2[NH_2(C_2H_5).HCl]$	hexagonal	=	1 : 1,1965 [1]	
$PtBr_4 . 2[NH_2(C_2H_5).HBr]$	„	=	1 : 1,1468	

			$a:b:c$	
$PtCl_4 . 2[NH(C_2H_5)_2.HCl]$	monoklin	=	1,3034 : 1 : 1,2203	$\beta =$ 94° 28,5′
$PtBr_4 . 2[NH(C_2H_5)_2.HBr]$	„	=	1,3176 : 1 : 1,2247	$\beta =$ 94° 3,5′
$PtCl_4 . 2[NH(CH_3)_2.HCl]$	rhombisch	=	0,9956 : 1 : 0,9764 [2]	
$PtBr_4 . 2[NH(CH_3)_2.HBr]$	„	=	0,9972 : 1 : 0,9939	
$C_6H_4 . NO_2Cl$ (1, 3), m-Chlornitrobenzol	rhombisch	=	0,4975 : 1 : 0,5608 [3]	
$C_6H_4 . NO_2Br$ (1, 3), m-Bromnitrobenzol	„	=	0,4957 : 1 : 0,5549	
$C_6H_2 . OH . NO_2 . Br . Br$, (1, 2, 4, 6) Dibromnitrophenol	monoklin	=	0,5151 : 1 : 0,5912	$\beta =$ 114° 37′ [4]
$C_6H_2 . OH . NO_2 . Br . J$ (1, 2, 4, 6) Bromjodnitrophenol	„	=	0,5198 : 1 : 0,5871	$\beta =$ 114° 28′ [5]
$C_{10}H_5ClBr_2 . Cl_4$, Monochlordibromnaphtalintetrachlorid	monoklin	=	0,7165 : 1 : 1,0173	$\beta =$ 106° 26′ [6]
$C_{10}H_5BrBr_2 . Br_4$, Tribromnaphtalintetrabromid	„	=	0,7380 : 1 : 1,0276	$\beta =$ 108° 25′
$C_{10}H_6Cl_2 . Cl_4$, Dichlornaphtalintetrachlorid	monoklin	=	0,7521 : 1 : 1,2350	$\beta =$ 115° 41′ [6]
$C_{10}H_6Br_2 . Cl_4$, Dibromnaptalintetrachlorid	„	=	0,7521 : 1 : 1,2350	$\beta =$ 115° 41′
$C_{10}H_6Cl_2 . Br_4$, Dichlornaphtalintetrabromid	„	=	0,7923 : 1 : 1,2334	$\beta =$ 114° 51′
$C_{10}H_6ClBr . Br_4$, Chlorbromnaphtalintetrabromid	„	=	0,8074 : 1 : 1,2425	$\beta =$ 114° 18′
$C_2H_2Br_3NO$, Tribromacetamid	monoklin	=	1,7339 : 1 : 0,8639	$\beta =$ 100° 23′ [7]
$C_2H_2Cl_3NO$, Trichloracetamid	„	=	1,7485 : 1 : 0,8490	$\beta =$ 101° 24′ [8]
$C_3HCl_3O_3(CHCCl_3)$, Chloralid	monoklin	=	1,2083 : 1 : 0,3620	$\beta =$ 95° 8′ [9]
$C_3HCl_3O_3(CHCBr_3)$, Trichlormilchsäure-Bromalid	„	=	1,2216 : 1 : 0,3733	$\beta =$ 93° 32′
$C_3HBr_3O_3(CHCCl_3)$, Tribrommilchsäure-Chloralid	„	=	? : 1 : 0,3642	$\beta =$ 95° 44′
$C_8H_4ClNO_2$, Chlorisatin	rhombisch	=	0,4557 : 1 : 0,4224	
$C_8H_4BrNO_2$, Bromisatin	„	=	0,4585 : 1 : 0,4186	

---

[1]) Topsöe, Sitzungsb. Akad. Wien 1876, **73**, Abth. 2, 98. Ebenda die Angaben über die drei folgenden Verbindungen. Isomorph mit ihnen sind die entsprechenden Zinnchloride. — [2]) Topsöe, Overs. K. Dansk. Vidensk. Selsk. Forhandl. 1882 (Sonderabdruck). — [3]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 587. — [4]) Arzruni, ibid. 436. — [5]) Groth, ibid. 437. — [6]) C. Hintze, Pogg. Ann. 1874, Erg.-Bd. **6**, 177 ff. — [7]) Brezina, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 586. — [8]) Bodewig, ibid. 556. — [9]) Ueber diese und die beiden folgenden Verbindungen s. Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 573 ff.

		$a:b:c$	
$C_6H_2NO_2.Br_2.OH$, Dibromorthonitrophenol . . .	triklin	= 0,6114 : 1 : 1,8241,	$\alpha = 82^0\ 36{,}5'$, $\beta = 90^0\ 45'$, $\gamma = 89^0\ 21{,}5'$ [1])
$C_6H_2.NO_2.J_2.OH$, Dijodorthonitrophenol	„	= 0,6155 : 1 : 1,6825,	$\alpha = 86^0\ 43'$, $\beta = 90^0\ 29'$, $\gamma = 92^0\ 47'$
$CCl_2C(C_6H_4Cl)_2$, Dimonochlorphenyldichloräthylen	rhombisch	= 0,4246 : 1 : 0,5122 [2])	
$CCl_2C(C_6H_4Br)_2$, Dimonobromphenyldichloräthylen	„	= 0,4211 : 1 : 0,5206	
$C_6H_2.OH.NO_2.Br.NO_2$, (1, 2, 4, 6) Dinitrobromphenol.	monoklin	= 2,7947 : 1 : 1,7783	$\beta = 112^0\ 7'$
$C_6H_2.OH.NO_2.Cl.NO_2$, Dinitrochlorphenol	„	= 2,4534 : 1 : 1,717	$\beta = 112^0\ 50'$

In der vorstehenden Zusammensetzung ist absichtlich vermieden worden, Beispiele anzuführen, welche nach irgend einer Seite Zweifel zulassen. Darum sind auch ausschliesslich reine Verbindungen gewählt worden und nicht isomorphe Mischungen, welche oft zu verschiedenartigen Deutungen Anlass geben und von denen später die Rede sein wird. Ueberblicken wir die gewählten Beispiele, so kommen wir zu folgenden Schlüssen:

1. Die isomorphen Reihen umfassen Elemente, welche nicht ausschliesslich je einer Reihe des periodischen Systems angehören.

2. Isomorph verhalten sich auch solche Elemente, welche, wenn auch verschiedenen Reihen des periodischen Systems angehörend, Verbindungen (Oxyde, Hydrüre, Sulfide u. s. w. und Salze) von analoger Zusammensetzung, oder mit anderen Worten von gleichem Typus, zu liefern fähig sind. Das niederste Oxyd einer Reihe des periodischen Systems, ein intermediäres einer zweiten, und das höchste einer dritten können, sofern sie einem und demselben Typus angehören, für sich isomorph sein. Isomorphe Salze können auch dann zu Stande kommen, wenn der Wasserstoff einer Säure nicht nur durch einander gleich-, sondern auch durch ungleichwerthige Elemente ersetzt wird, indessen unter der Bedingung, dass der Typus der Verbindung derselbe ist.

3. Gesättigte und ungesättigte Verbindungen von gleichem Typus können isomorph sein oder, was dasselbe ist, Elemente und Radicale von ungleicher Werthigkeit können sich in Verbindungen von gleichem Typus isomorph vertreten.

Die drei Sätze besagen, wenn man will, ein und dasselbe.

Aus den angeführten Beispielen lässt sich auch noch eine weitere Thatsache feststellen, dass nämlich häufig einer und derselben Reihe angehörende Elemente als solche keinen Isomorphismus erkennen lassen, während sie in analog zusammengesetzten, namentlich complicirten Ver-

---

[1]) Arzruni, Pogg. Ann. 1875, **152**, 287; bezieht sich auch auf die folgende Verbindung. — [2]) Hintze, Pogg. Ann. 1875, **152**, 274; bezieht sich auch auf die folgende Verbindung.

bindungen sich durchaus ähnlich verhalten und diese Verbindungen dann alle Merkmale isomorpher Körper aufweisen. Auf diese Erscheinung hat schon H. Kopp[1]) aufmerksam gemacht. „Natronsalze, heisst es a. a. O., sind im Allgemeinen Kalisalzen nicht isomorph, aber in complicirten Verbindungen wie die Alaune $K_2Al_2(SO_4)_4 . 24H_2O$ und $Na_2Al_2(SO_4)_4 . 24H_2O$ können sich Kali und Natron ohne Formänderung ersetzen; vielleicht nicht deswegen, weil sie als isomorphe (gleiche Krystallformen bedingende) Bestandtheile zu betrachten sind, sondern weil ihr ungleichartiger Einfluss auf die Krystallform gegen den überwiegenden Einfluss der anderen Bestandtheile nicht aufkommt."

Nur nach einer Richtung hin scheinen Beziehungen zwischen der Krystallform der Elemente und ihrer Stellung im periodischen System gesucht worden zu sein, Beziehungen, auf welche Herr Lothar Meyer aufmerksam gemacht hat[2]). Dieser Forscher hat bekanntlich unter Auftragen der Atomgewichte als Abscissen und Atomvolume als Ordinaten eine Curve construirt, welche aus mehrfach periodisch sich wiederholenden auf- und absteigenden ähnlichen Theilen besteht und zugleich auf manche analoge Eigenschaften der an entsprechenden Theilen der Curve ihren Platz findenden Elemente hinweist. Herr L. Meyer drückt die Beziehungen wie folgt aus: „Dehnbarkeit und Flüchtigkeit der Elemente stehen in einem nahen, jedoch erst theilweise erforschten Zusammenhange mit dem inneren Gefüge ihrer Masse, insbesondere mit der Krystallform und der Ausdehnung durch die Wärme. Es sind daher auch diese periodische Functionen des Atomgewichtes. So weit das noch sehr lückenhafte Beobachtungsmaterial reicht, krystallisiren die im und nahe am Maximum oder im und am Minimum der Volumcurve stehenden dehnbaren Metalle durchweg regulär. Mit mehr oder weniger Sicherheit ist dies nachgewiesen für Na, Mg, Al, K, Fe, Co, Ni, Cu; Pd (? dimorph) Ag; Pt, Ir, Au, Hg, Pb. Regulär krystallisiren ausserdem die im Minimum des zweiten und dritten Curvenabschnittes stehenden nicht metallischen Elemente C (als Diamant; dimorph), Si und P (farblos, dimorph), Th. Die auf steigender Curve stehenden, flüchtigen, mehr oder weniger spröden Elemente krystallisiren dagegen nicht regulär, sondern in verschiedenen anderen Systemen. Nachgewiesen ist dieses für P (roth), S; Zn, As, Se; Cd, In, Sn, Sb, Te, J. Die Krystallform der auf fallender Curve stehenden Elemente ist noch so gut wie ganz unbekannt; sie scheinen aber, wenigstens zum Theil, wie z. B. Zr, nicht regulär zu krystallisiren."

Die Ausführungen des Herrn L. Meyer sind, sofern sie die Krystallform betreffen, unrichtig[3]). Wahrscheinlich nicht regulär sind Na und K; unbekannt ist die Gestalt von Al und Co; Ni ist nicht sicher regulär; Mg ist nicht regulär, sondern hexagonal, wie Herr Des Cloizeaux schon im Jahre 1880 nachwies, also vier Jahre vor dem Erscheinen der citirten Auflage des Werkes von Herrn L. Meyer, in welchem diese Thatsache indessen keine Berücksichtigung gefunden hat. Unter den nicht

[1]) Graham-Otto, 2. Aufl. 1863, 1, Abth. 2, 155. — [2]) Moderne Theorien, 5. Aufl., Breslau 1884, S. 154. — [3]) Diese fehlerhaften Angaben sind in den von Herrn Eilh. Wiedemann verfassten, im „Handwörterbuch der Chemie" des Herrn Ladenburg (5, 400, Breslau 1887) abgedruckten Artikel „Isomorphie" kritiklos übernommen worden.

regulären Elementen wird In erwähnt, dessen Krystallgestalt jedoch unbekannt ist. Aus dem eben Gesagten ist es ersichtlich, dass der Versuch, eine Abhängigkeit der Krystallform der Elemente von der Stellung derselben im periodischen System abzuleiten, vorläufig auf recht ungenügender Grundlage steht und einer Stütze in den Thatsachen entbehrt[1]).

Isomorphismus und Molekularvolum.

Von besonderer Bedeutung für die Auffassung der Lehre von dem Isomorphismus und für die Erklärung der Ursache dieser Erscheinung gestaltete sich die Entdeckung von H. Kopp über die Aehnlichkeit der Molekularvolume isomorpher Körper. Der genannte Forscher schlug zuerst für das Verhältniss des Atomgewichtes (Molekulargewichtes) zum specifischen Gewichte einer Substanz die Bezeichnung specifisches Volum vor[2]), nahm aber später den von anderer Seite[3]) gebrauchten Ausdruck Atomvolum an, welcher nunmehr durch den correcteren Molekularvolum zu ersetzen ist. Es ist demnach:

$$V = \frac{M}{S}, \text{ d. h. Molekularvolum} = \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{specif. Gewicht}}.$$

Vor H. Kopp waren bereits Versuche gemacht worden, um Beziehungen zwischen dem specifischen Gewicht und dem Molekulargewicht eines Körpers und dessen Krystallform ausfindig zu machen. So hatte Kupffer[4]), von der Betrachtung ausgehend, dass (wenn p und p' die

---

[1]) Einen anderen, wenig glücklichen Versuch, die Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente und dem Isomorphismus ihrer Verbindungen auszudrücken, stellte Herr Kronberg an (Naturwiss. Wochenschr. 1890, **5**, 301 bis 302). Sein „Cubiponderalgesetz" lautet: „Die Cubikwurzeln aus den Atomgewichtszahlen solcher Elemente aus natürlichen Gruppen gleichwerthiger Elemente, deren Verbindungen Isomorphismus zeigen, sind einfache Multipla." Danach hat jede Gruppe eine eigene „Constante", welche durch Multiplication mit einem „specifischen Atomfactor" die Cubikwurzel der Atomgewichte liefert. Diese „Constanten", die natürlich in Folge der mehrfach an den Atomgewichtszahlen vorgenommenen Operationen kleine, die Höhe von 1 kaum überschreitende Zahlen sind, differiren indessen unter einander bis zu 6 Einheiten in der zweiten Decimale (also bis zu 6 Proc.!). Ihre Mittel müssen daher, falls sie zur Rückberechnung der Atomgewichte dienen sollten, für diese recht ungenaue Werthe liefern. Herr Kronberg hat nur einige Gruppen berücksichtigt, bei anderen manche Glieder ausser Acht gelassen; so hat er bei der Kohlenstoff-Silicium-Gruppe seinem „Gesetze" zu Liebe Ge, Sn, Ce, Pb, denen „einfache Multipla" nicht zukommen würden, nicht aufgenommen. Beziehungen zwischen den Elementen einer natürlichen Gruppe des periodischen Systems bestehen unzweifelhaft; eine Ermittelung von Gesetzmässigkeiten darf man sich indessen aus Misshandlungen von Zahlen nicht versprechen. Dass ausserdem nicht die Stellung der Elemente im System für den Isomorphismus derselben und ihrer Verbindungen allein maassgebend ist, sondern der Typus der Verbindung, ist im Vorstehenden durch Belege gezeigt und betont worden. — [2]) Pogg. Ann. 1839, **47**, 133. Die ein Jahr früher erschienene Inaugural-Dissertation desselben Verfassers ist mir leider nicht zugänglich gewesen. — [3]) Graham's Chemie, deutsche Bearbeitung. Ich habe sie nicht einsehen können. H. Kopp citirt sie in Ann. Chem. Pharm. 1840, **36**, 2, Anm. — [4]) A. T. Kupffer, „Genaue Messung der Winkel an Krystallen," Preisschrift Akad. Berlin 1825, 121 bis 133. Vorher Ann. chim. phys. 1824, **25**, 337.

Molekulargewichte, s und s' die specifischen Gewichte zweier Körper darstellen, deren Primärformen die Volume y und y' besitzen)

$$\frac{ps}{y} = \frac{p's'}{y'}$$

ist, die Möglichkeit das specifische Gewicht s' des einen Körpers zu berechnen hervorgehoben. Vincent[1]) baute auf den Ableitungen Kupffer's weiter und führte in seine Betrachtungen auch ungleiche Axen bei Primärformen ein. Er fand die Cuben der Axen den Quadraten der specifischen Gewichte, die specifischen Gewichte den Atomgewichten umgekehrt und daraus die Quadrate der Atomgewichte den Cuben der Axen direct proportional. — Später behandelte auch Persoz[2]) denselben Gegenstand und äusserte schon im Jahre 1835: „L'isomorphisme étant une propriété essentielle de la matière, la forme qu'affecteront les corps sera toujours en relation avec leur composition moléculaire . . . Il sera d'autant plus parfait, que les condensations seront les mêmes" u. s. w. Im Jahre 1839, also etwa gleichzeitig mit H. Kopp, berechnet Persoz das specifische Gewicht aus dem Molekulargewicht und Molekularvolum nach der Formel $V = \frac{P}{D}$ und bemerkt die Aehnlichkeit von V bei verschiedenen, namentlich isomorphen Körpern. Ebenfalls gleichzeitig mit H. Kopp begann H. Schröder[3]) eine Reihe von Arbeiten über die Volumtheorie und äusserte (l. c. **50**, 577): „Da die Isomorphie selbst nichts Vollkommenes ist, so bedingt dieselbe natürlich auch nicht eine völlige Gleichheit der Aequivalentvolume. Die entsprechenden Winkel isomorpher Gestalten differiren um 1 bis 4 Grade. Vielleicht findet man später eine Abhängigkeit dieser Differenz der Krystallwinkel von der Differenz der Aequivalentvolumen der isomorphen Körperelemente."

H. Kopp gelangte nach und nach[4]) zu folgenden Sätzen:

„Bei isomorphen Körpern verhalten sich die specifischen Gewichte wie die Atomgewichte — isomorphe Körper haben gleiches Atomvolum —; die kleinsten Theilchen isomorpher Körper sind nicht nur in der Form, sondern auch in der Grösse einander gleich."

Derselbe Forscher betonte dabei ausdrücklich, dass er unter isomorphen Körpern nur solche versteht, welche, analog zusammengesetzt, gleiche Krystallform haben und fügte hinzu: „Ich schliesse vorläufig noch die Ausdehnung des Begriffes aus, die Bezeichnung isomorph auch auf solche Körper überzutragen, welche analoge Verbindungen von gleicher Krystallform eingehen; ich nenne für jetzt zwei Elemente isomorph, wenn sie selbst in derselben Form krystallisiren, nicht wenn nur ihre analogen

---

[1]) Ann. chim. phys. 1826, **31**, 105. — [2]) Ann. chim. phys. 1835, **60**, 144; 1836, **61**, 411; ferner Introduct. à la chim. moléculaire, Strassbourg 1839 (885 Seiten), welches Werk mir nur nach einer Besprechung in Berzelius' Jahresb. 1841, **20**, Abth. 2, 13 bekannt ist. — [3]) Pogg. Ann. 1840, **50**, 553; 1841, **52**, 269 und 282. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 1840, **36**, 1 bis 32; Pogg. Ann. 1841, **52**, 243 und 262; ibid. 1841, **53**, 446. Vergl. auch die gesondert erschienene Schrift desselben Verfassers „Ueber das specif. Gewicht der chemischen Verbindungen", Frankfurt a. M. 1841; Ann. Chem. Pharm. 1863, **125**, 371 und „Lehrb. d. phys. und theor. Chemie (als 2. Abth. des 1. Bandes des ausführl. Lehrb. d. Chem. von Graham-Otto, 4. Aufl.), 2. Aufl. 1863, S. 177 bis 198; ferner: Alexander Naumann, Handb. d. allgem. und phys. Chem., Heidelberg 1877, S. 359.

Verbindungen es thun; aber diese Verbindungen nenne ich isomorph" [1]). Später modificirte H. Kopp den Satz vom gleichen Atomvolum der isomorphen Körper: „Die Bedingung des Isomorphismus zweier Körper, gleichviel ob Elemente oder Verbindungen, ist gleiches oder annähernd gleiches Atomvolum. Der Isomorphismus ist nichts Absolutes: man kann geradezu sagen, zwei Körper sind unter einander isomorpher als zwei andere." Als Maassstab des Grades des Isomorphismus führte er den Begriff „Verschiedenheit der Atomvolume" ein und drückte dieselbe aus mit $D = \frac{V - V_1}{\frac{1}{2}(V + V_1)}$, worin V und V_1 die Atomvolume der beiden zu vergleichenden Körper bedeuten. Je mehr sich der obige Ausdruck der Gleichung $D = 0$ nähert, um so „isomorpher" wären die Körper. Aber auch eine Warnung vor falschen Schlussfolgerungen lässt der genannte Forscher vernehmen: „Bei einer sehr kleinen Verschiedenheit der Atomvolume ist Isomorphismus möglich, aber er ist dadurch nicht absolut bedingt. Isomorphismus bedingt eine hinlänglich kleine Verschiedenheit der Atomvolume, aber nicht umgekehrt. Denn die Verschiedenheit der Atomvolume zwischen Aragonit und Eisenspath ist kleiner, als die zwischen Zinkspath und Kalkspath, und doch sind die letzteren beiden Körper isomorph, die ersteren aber nicht" [2]). Wie gross D sein kann, zeigt folgende, von H. Kopp gegebene Zusammenstellung, in welcher die Molekularvolume auf das Atomgewicht des Sauerstoffs = 100 bezogen und abgerundet sind.

Substanz	Mol.-Vol.	Differenz	Substanz	Mol.-Vol.	Differenz
Cr_2O_3	186	0,0108	K_2SO_4	420	0,095
Fe_2O_3	184		K_2CrO_4	462	
SnO_2	133	0,095	$PbWO_4$	358	0,163
TiO_2	121		$CaWO_4$	304	
$MgAl_2O_4$	259	0,071	$ZnCO_3$	177	0,269
$FeFe_2O_4$	278		$CaCO_3$	232	
$Ca_5P_3O_{12}Fl$ . . .	2133	0,120	$CaCO_3$	211	0,328
$Pb_5P_3O_{12}Cl$ . . .	2406		$BaCO_3$	294	

Die beiden letzten Werthe von D scheinen, nach der Meinung des Verfassers, „die Grenzen ungefähr zu geben, wo noch Isomorphismus der Erfahrung nach statthat, und zwar scheint bei dieser Grösse von D Isomorphismus nur in sehr wenigen Fällen eintreten zu können" [3]).

Wenn zwei Körper im isolirten Zustande eine zu grosse Verschiedenheit in ihren Molekularvolumen zeigen, um isomorph zu sein, so können sie als correspondirende Bestandtheile analoge isomorphe Verbindungen bilden, welche hinlänglich kleine Verschiedenheiten im Molekularvolum aufweisen. Dies kommt zu Stande: 1) wenn einer der correspon-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1840, **36**, 3. — [2]) Pogg. Ann. 1841, **53**, 447. u. 448. — [3]) l. c. 449 u. 450. Eine ausführliche Besprechung der hier erwähnten Arbeiten lieferte Herr Marignac in Arch. sc. phys. nat., Genève 1846, **1** 1 bis 29 und 137 bis 162.

direnden Bestandtheile oder 2) wenn der gemeinsame Bestandtheil in dem einen Falle in die Verbindung mit verändertem Volum eintritt, oder 3) wenn die Volume unverändert bleiben, der gemeinsame Bestandtheil aber in überwiegender Menge vorherrscht. — Durch diese Annahme der Veränderlichkeit des Molekularvolums eines Radicals, bei seinem Uebergang aus dem isolirten Zustande in eine Verbindung mit anderen, kam in die ganze neu aufgefundene Gesetzmässigkeit etwas Willkürliches hinein, da es erlaubt schien, diejenige von mehreren möglichen Annahmen der Veränderung auszuwählen, welche für die Erklärung einer grösseren Reihe von Thatsachen sich am geeignetsten erwies.

H. Schroeder hat seinerseits in einer Reihe von Abhandlungen [1]) nach einem allgemein gültigen Gesetze, welches die Molekularvolume isomorpher Körper regelt, gesucht, aber nur eine Zusammenstellung von, wenn auch unzweifelhaft interessanter, Beziehungen erreicht.

„Wenn zwei verschiedene Elemente oder Complexionen von Elementen, A und B, mit anderen Elementen oder Complexionen von Elementen C, D, E u. s. f. Verbindungen AC und BC, AD und BD, AE und BE u. s. f. eingehen, welche dem nämlichen Typus angehören und paarweise isomorph sind, so sind die Differenzen der Atomvolume von AC und BC, AD und BD, AE und BE u. s. f. stets gleich. Diese Differenzen sind aber in der Regel ungleich und von jenen verschieden, wenn die betreffenden Verbindungspaare nicht isomorph sind, oder wenn die isomorphen Paare verschiedenem Typus angehören." Körper von gleichem „Atomvolum" nennt H. Schroeder isoster und die Gleichheit der Atomvolume — Isosterismus. Die Gleichheit der Differenzen der Atomvolume analoger Paare bezeichnet er mit dem Ausdruck Parallelosterismus, und solche Paare selbst — paralleloster. Die obige Gesetzmässigkeit lässt sich dann in den Worten zusammenfassen: „Isomorph analoge Paare von gleichem Typus sind auch paralleloster" oder „mit dem Isomorphismus analoger Paare von gleichem Typus ist auch ihr Parallelosterismus verbunden" [2]). Vergleicht man indessen je zwei analoge isomorphe Paare, so ergiebt sich z. B. für $AC - BC$ und $AD - BD$ eine nahezu gleiche positive Zahl d, während zwischen AE und BE einerseits, und zwischen AF und BF andererseits eine Differenz d' besteht, die nicht nur von d abweicht, sondern auch negativ sein kann. H. Schroeder glaubt zwar auch hier eine Art Gesetzmässigkeit zu erblicken und drückt sie wie folgt aus: „Es zeigt sich nun immer das Volum des Elementes, welches in den isomorphen Nitraten, Chloriden, Bromiden, Jodiden oder Sulfureten das grössere eines Paares ist, in den isomorphen Sulfaten, Carbonaten, Silicaten und Aluminaten um einen grösseren absoluten Werth condensirt, so dass es in diesen sogar oftmals das kleinere wird [3])". Man sieht schon aus diesen schwankenden Resultaten, dass das wahre Gesetz noch nicht ermittelt ist. Beachtet man aber noch die angeblich gleichen Differenzen, so wird man sich leicht überzeugen, dass bei ihrem Vergleich der Willkür ziemlich weite Grenzen eingeräumt werden müssen.

---

[1]) Pogg. Ann. 1859, **106**, 226 bis 265; 1859, **107**, 113 bis 147; 1874, Erg.-Bd. **6**, 58 bis 85; 1874, Jub.-Bd. 452 bis 460; 1874, Erg.-Bd. **6**, 622 bis 634; 1877, **160**, 199 bis 218; Wiedem. Ann. 1878, **4**, 435 bis 460. — [2]) Pogg. Ann. 1859, **106**, 240 u. 241. — [3]) ibid. S. 264.

Ausserdem werden diese vermeintlichen Gesetzmässigkeiten durch Beobachtungen entwerthet, welche H. Schroeder selbst zum Ergebniss führen: „Isosterismus kommt bei den Elementen ebenso häufig oder noch häufiger mit Heteromorphismus als mit Isomorphismus verbunden vor“ und dass „Isomorphismus häufig mit Hemiisosterismus verbunden ist“ [1]).

Der genannte Verfasser sagt denn auch später selbst, dass die „Annahme einer Abhängigkeit der Axen isomorpher Körper von der absoluten Grösse ihres Atomvolums sich als baarer Unsinn erweist“ [2]), wenn er auch auf der Bedeutung des Parallelosterismus für isomorphe Reihen besteht.

Herr Tschermak, der sich mit derselben Aufgabe befasste, hat die schon vor ihm aufgestellten Sätze klarer zum Ausdruck gebracht [3]):

„Bei isomorphen Körpern entspricht einer gleichen Zusammensetzungsdifferenz eine gleiche Differenz der specifischen (d. h. nach unserer Terminologie Molekular-) Volume.“

„Isomorphe Körper von ähnlicher Zusammensetzung bilden in Bezug auf ihre specifischen Volume dieselbe Reihe.“

Zur Erläuterung des letzteren Satzes führt der genannte Forscher folgende Fälle an:

Aus dem hexagonalen System.

Arsen	$a:c$	$= 1:1{,}4025$	$V = 13{,}2$	
Antimon	„	$= 1:1{,}3068$	„ $= 17{,}9$	
Wismuth	„	$= 1:1{,}3035$	„ $= 21{,}5$	
Smithsonit, $ZnCO_3$ . .	„	$= 1:0{,}807$	„ $= 28{,}2$	(unsicher)
Magnesit, $MgCO_3$ . . .	„	$= 1:0{,}812$	„ $= 27{,}9$	
Pistomesit, $MgFe(CO_3)_2$	„	$= 1:0{,}814$	„ $= 29{,}2$	$\times$ 2
Siderit, $FeCO_3$	„	$= 1:0{,}819$	„ $= 30{,}2$	
Rhodochrosit, $MnCO_3$.	„	$= 1:0{,}822$	„ $= 31{,}9$	
Calcit, $CaCO_3$	„	$= 1:0{,}854$	„ $= 36{,}8$	

Aus dem tetragonalen System:

Wulfenit, $PbMoO_4$ . .	$a:c$	$= 1:1{,}5737$	$V = 56$
Stolzit, $PbWO_4$ . . .	„	$= 1:1{,}5647$	„ $= 55{,}3$
Scheelit, $CaWO_4$ . . .	„	$= 1:1{,}5272$	„ $= 47{,}5$

Aus dem rhombischen System.

Aragonit, $CaCO_3$ . . .	$a:b:c$	$= 0{,}6229:1:0{,}7208$	$V = 33{,}9$	
Cerussit, $PbCO_3$ . . .	„	$= 0{,}6102:1:0{,}7230$	„ $= 40{,}6$	bis 41,4
Strontianit, $SrCO_3$ . .	„	$= 0{,}6090:1:0{,}7239$	„ $= 40{,}8$	„ 41,1
Witherit, $BaCO_3$ . . .	„	$= 0{,}5949:1:0{,}7413$	„ $= 45{,}7$	
Coelestin, $SrSO_4$ . . .	„	$= 0{,}7789:1:1{,}2800$	„ $= 46{,}8$	
Anglesit, $PbSO_4$ . . .	„	$= 0{,}7852:1:1{,}2894$	„ $= 48{,}2$	
Baryt, $BaSO_4$	„	$= 0{,}8152:1:1{,}3126$	„ $= 52{,}0$	
K_2SO_4	„	$= 0{,}5727:1:0{,}7464$	„ $= 65{,}6$	
K_2CrO_4	„	$= 0{,}5695:1:0{,}7297$	„ $= 66{,}5$	
$(NH_4)_2SO_4$	„	$= 0{,}5643:1:0{,}7310$	„ $= 74{,}6$	

[1]) Pogg. Ann. 1859, **107**, 122 bis 123. — [2]) ibid. S. 141. — [3]) Sitzungsb. Akad. Wien 1862, **45**, Abth. 2, 603 ff.; vergl. auch Kopp in Pogg. Ann. 1841, **52**, 262.

Das einzige Beispiel aus dem monoklinen System, welches a. a. O. angeführt ist, erweist sich zur Illustrirung der in Rede stehenden Verhältnisse als ungeeignet. Die Regelmässigkeit in den vorstehenden Reihen ist unverkennbar und bereits von H. Kopp hervorgehoben worden.

Herr Schrauf (Phys. Miner. 1868, 2, 41) drückt sie mit folgenden Worten aus: „Die specifischen Volume isomorpher Verbindungen bilden eine arithmetische Reihe, mit welcher entweder gleich oder entgegengesetzt die Reihe der krystallographischen Dimensionen und Winkel verläuft.“

Herr Tschermak hob ferner hervor, dass nicht nur der Typus der zu vergleichenden isomorphen Verbindungen, sondern auch das Krystallsystem, welchem sie angehören, von Einfluss auf die Grösse der Differenz ihrer Molekularvolume sei. So ist in den meisten Fällen diese Differenz bei je zwei Verbindungen, in welchen die sich isomorph ersetzenden Elemente oder Radicale dieselben, A und B, sind, grösser, wenn diese Substanzen rhombisch krystallisiren, als wenn sie tetragonal sind, grösser bei monokliner als bei rhombischer Symmetrie. Verfolgt man dieses Verhalten an einer grösseren Anzahl von isomorphen Paaren, so stellt sich die Reihenfolge:

α-tesseral > rhomboëdrisch > monoklin > rhombisch > tetragonal > β-tesseral heraus. Für die Stellung der triklinen Substanzen lagen entscheidende Beispiele nicht vor. Was aber die beiden Abtheilungen α- und β-tesseral betrifft, so zeigen die Gestalten der ersteren eine Annäherung an die rhomboëdrische, die der zweiten an die tetragonale Symmetrie. Chemisch sind die Substanzen der ersten Abtheilung hauptsächlich Chloride, die der zweiten Oxyde, demnach die ersten Verbindungen ungeradwerthiger die letzteren geradwerthiger Elemente oder Radicale (vergl. S. 66 u. ff.).

Im Anschluss an die Sätze von H. Kopp, H. Schroeder und Herrn Tschermak hat Herr Schrauf zum Vergleich der Volumverhältnisse isomorpher Körper den Begriff „Krystallvolum“ eingeführt[1]). Darunter versteht dieser Forscher den Ausdruck eines Ellipsoids $^4/_3\,\pi(abc)$, in welchem a, b, c die Parameter der Grundgestalt sind. Da der Factor $^4/_3\,\pi$ sich durchgängig wiederholt, so wird er vernachlässigt. Es ergiebt sich, dass die Krystallvolume isomorpher Reihen, ebenso wie deren Molekularvolume gleichmässig zu- oder abnehmende parallel laufende Reihen bilden.

Es kann an dieser Stelle nicht zur Aufgabe gemacht werden, alle bezüglichen Arbeiten, mit ihren unentschiedenen Ergebnissen ins Getheil durchzugehen. Es mag genügen, die Bestrebungen H. Kopp's zur Auffindung einer gesetzmässigen Beziehung zwischen Krystallform, specifischem Gewicht, Molekulargewicht und Molekularvolum isomorpher Körper zu betonen. Für die Einzelheiten möge auf die Originalarbeiten selbst verwiesen werden, die viel schätzbares Material enthalten, wenn auch in denselben den beobachteten Thatsachen vielfach Gewalt angethan wird zu Gunsten einer nicht erkannten Gesetzmässigkeit. Man denke nur an die Condensations-Volume, Factoren-Coëfficienten, die Volum- und Gewichts-Constitution H. Schroeder's und all die Hülfsbegriffe, deren Unzahl nicht dazu beträgt, über die Beziehungen zwischen den

---

[1]) Phys. Mineralogie, Wien 1868, 2, 40 ff. u. Pogg. Ann. 1868, 134, 417.

verschiedenen Eigenschaften der Krystalle Klarheit zu verschaffen. Noch andere wie die erwähnten Forscher ergingen sich in Hypothesen, ohne jedoch die Kenntniss der in Rede stehenden Beziehungen zu fördern [1]). Unzweifelhaft richtig ist es, wenn H. Kopp betont, dass die Molekularvolume je nach der Temperatur veränderliche Werthe darstellen und dass sie bisher nicht für „vergleichbare Temperaturen“ bestimmt worden sind [2]); ob aber jemals dieser Anforderung entsprochen und ein Kriterium dafür ausfindig gemacht werden wird, was unter „vergleichbaren Temperaturen“ verstanden werden soll, ist gewiss in hohem Maasse fraglich [3]).

Die Untersuchung der Molekularvolume isomorpher Körper und die Gesetzmässigkeit in den Differenzen ist immer wieder zum Gegenstande der Forschung gemacht worden. Im Jahre 1876 veröffentlichte Herr Otto Pettersson eine ausführliche Untersuchung über die Molekularvolume der Sulfate und Selenate [4]) und kam dabei zum Schluss, dass:

„1) in der Reihe der Sulfate und Selenate von K, Am, Rb, Cs das Molekularvolum durch Substitution der Atomgruppe SeO_4 statt SO_4 regelmässig um ungefähr 6,6 erhöht wird;

2) die Substitution von Am_2, Rb_2, Cs_2 an der Stelle von K_2 eine Vergrösserung des Volums um 9,8 und 23 verursacht, bei den Selenaten wie bei den Sulfaten.“

Deutlich treten beide Gesetzmässigkeiten auf in nachstehender Gruppe:

Differenz von dem K-Salz	Sulfate	Differenz der Volume	Selenate	Differenz von dem K-Salz
0	K_2SO_4 65,37	6,54	K_2SeO_4 71,91	0
9,19	Am_2SO_4 74,56	6,89	Am_2SeO_4 81,45	9,54
7,90	Rb_2SO_4 73,27	6,70	Rb_2SeO_4 79,97	8,06
22,73	Cs_2SO_4 88,1	6,5	Cs_2SeO_4 94,6	22,67

Ganz ähnlich, wenn auch nicht immer so deutlich, erweisen sich die Differenzen in nachstehenden Reihen:

---

1) Vergl. z. B. von Kobell, Journ. f. pr. Chem. 1844, **33**, 402; 1850, **49**, 469. Dana, Americ. Journ. sc. 1850 [2], **9**, 220 u. s. w. — 2) Pogg. Ann. 1841, **52**, 262; Lehrb. theor. Chem., 2. Aufl., 1863, S. 187. — 3) Vergl. hierüber Schroeder, Pogg. Ann. 1859, **107**, 141 ff. — 4) Ber. chem. Ges. 1876, **9**, 1559. Die ausführliche Originalabhandlung in Acta Soc. Upsal. ist mir nicht zu Gesicht gekommen.

Diff. v. d. K-Salz	Sulfate	Differenz der Volume	Selenate	Diff. v. d. K-Salz
0	$K_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ 541,6	26,4 = 4 × 6,6	$K_2Al_2(SeO_4)_4 . 24 H_2O$ 568,0	0
10,6	$Am_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ 552,2	26,4 = 4 × 6,6	$Am_2Al_2(SeO_4)_4 . 24 H_2O$ 578,6	10,6
9,4	$Rb_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ 551,0	25,2 = 4 × 6,3	$Rb_2Al_2(SeO_4)_4 . 24 H_2O$ 576,2	8,2
27,6	$Cs_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ 569,2	26,4 = 4 × 6,6	$Cs_2Al_2(SeO_4)_4 . 24 H_2O$ 595,6	27,6
	$K_2Cr_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ 542,2	28,8 = 4 × 7,2	$K_2Cr_2(SeO_4)_4 . 24 H_2O$ 571,0	
	$Am_2Cr_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ 553,6	23,8 = 4 × 6,0	$Am_2Cr_2(SeO_4)_4 . 24 H_2O$ 577,4	
	$Rb_2Cr_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ 554,6	22,2 = 4 × 5,5	$Rb_2Cr_2(SeO_4)_4 . 24 H_2O$ 576,8	
	$Tl_2Cr_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ 554,2	22,2 = 4 × 5,5	$Tl_2Cr_2(SeO_4)_4 . 24 H_2O$ 576,6	
0	$K_2Cu(SO_4)_2 . 6 H_2O$ 198,8	12,2 = 2 × 6,1	$K_2Cu(SeO_4)_2 . 6 H_2O$ 211,0	0
8,6	$Am_2Cu(SO_4)_2 . 6 H_2O$ 207,4	12,4 = 2 × 6,2	$Am_2Cu(SeO_4)_2 . 6 H_2O$ 219,8	8,8
0	$K_2Co(SO_4)_2 . 6 H_2O$ 197,6	11,8 = 2 × 5,9	$K_2Co(SeO_4)_2 . 6 H_2O$ 209,4	0
9,6	$Am_2Co(SO_4)_2 . 6 H_2O$ 207,2	11,6 = 2 × 5,8	$Am_2Co(SeO_4)_2 . 6 H_2O$ 218,8	9,4

Aus allen diesen Beobachtungen schliesst Herr Pettersson, dass in sämmtlichen Salzen K, Am, Rb, Cs unverändert enthalten sind, was auch durch Herstellung des wasserfreien Kaliumalauns und Vergleich seines Molekularvolums mit der Summe derjenigen der Componenten, sowie aus den Molekularvolumen der Salze $R_2\overset{II}{M}(SeO_4)_2 . 6 H_2O$ nachzuweisen ist.

$K_2Al_2(SO_4)_4$ . . . Vol. = 192,46
K_2SO_4 . . . . „ = 65,37 }
$Al_2(SO_4)_3$ . . . . . „ = 126,42 } 191,79

Diff. v. d. K-Salz	Volume der Doppelsalze	Volume der Componenten		Summa
0	$K_2Co(SeO_4)_2 . 6\,H_2O$ 209,4	K_2SeO_4 71,9	$CoSeO_4 . 6\,H_2O$ 137,6	209,5
9,4	$Am_2Co(SeO_4)_2 . 6\,H_2O$ 218,8	Am_2SeO_4 81,4	—	218,0
9,0	$Rb_2Co(SeO_4)_2 . 6\,H_2O$ 218,4	Rb_2SeO_4 79,9	—	217,5
25,2	$Cs_2Co(SeO_4)_2 . 6\,H_2O$ 234,6	Cs_2SeO_4 94,6	—	232,2
	$Tl_2Co(SeO_4)_2 . 6\,H_2O$ 212,4	Tl_2SeO_4 78,2	—	215,8
0	$K_2Ni(SeO_4)_2 . 6\,H_2O$ 205,6	K_2SeO_4 71,9	$NiSeO_4 . 6\,H_2O$ 132,8	204,7
9,0	$Am_2Ni(SeO_4)_2 . 6\,H_2O$ 214,6	Am_2SeO_4 81,4	—	214,2
	$Tl_2Ni(SeO_4)_2 . 6\,H_2O$ 211,6	Tl_2SeO_4 78,2	—	211,0

Die ausserordentlichen Schwierigkeiten, mit denen genaue Bestimmungen des specifischen Gewichtes verknüpft sind, beeinflussen naturgemäss die Zuverlässigkeit der abgeleiteten Molekularvolume. Wie gross indessen die Beobachtungsfehler auch sein mögen, können dieselben immerhin das Hauptergebniss nicht in Zweifel ziehen, dass nämlich die Molekularvolume isomorpher Körper nicht identisch sind, was ja auch schon von allen früheren Beobachtern ausdrücklich anerkannt worden ist. Gegenüber diesen verbürgten Thatsachen ist es fast unbegreiflich, wenn jüngst und dazu noch von einem so hervorragenden Forscher wie Herrn Spring[1]) die Behauptung aufgestellt wurde, sämmtlichen Alaunen käme ein gleiches Molekularvolum zu. Er ging davon aus, dass die Ausdehnungscoëfficienten dieser Salze die gleichen seien, schloss auf die Gleichheit der Zusammendrückbarkeitscoëfficienten, daraus auf die Analogie zwischen Körpern einer und derselben isomorphen Gruppe und den Gasen, welche ja auch innerhalb gewisser Grenzen denselben Ausdehnungscoëfficient besitzen, unter gleichen physikalischen Verhältnissen im gleichen Volum die gleiche Anzahl Molekel enthalten. Auf isomorphe Körper (Alaune) überträgt er es in der Weise, dass er die Quotienten $\frac{S}{M}$, d. h. $\frac{\text{spec. Gew.}}{\text{Mol.-Gew.}}$ mit einander vergleicht und da sie als höchste Differenz

$$0{,}001\,848 - 0{,}001\,779 = 0{,}000\,069$$

liefern, $\frac{S}{M} = const.$ setzt. — Herr O. Pettersson bekämpfte[2]) die von Herrn Spring gegebenen Werthe, sich auf die von ihm selbst gefundenen, gesetzmässig sich wiederholenden Differenzen der Molekular-

[1]) Ber. chem. Ges. 1882, 15, 1254. — [2]) ibid. S. 1739.

volume (vergl. S. 126) stützend, wobei er die eigenen Bestimmungen einer erneuten Prüfung unterzog. Es handelt sich indessen bei der Beurtheilung der Frage nicht darum, welche Zahlen die richtigeren sind — die von Herrn Ch. Soret ermittelten[1]) weichen von denjenigen des Herrn Pettersson noch erheblicher ab —, sondern darum, dass die von Herrn Spring zum Vergleich herangezogenen Zahlen so klein sind, dass ihre Unterschiede verdeckt werden. Hätte er statt $\frac{S}{M}$, in welchem Ausdruck erst die dritte Decimale von der Null verschieden ist, den reciproken Werth $\frac{M}{S}$, d. h. das Molekularvolum gewählt, so wäre er gewiss nicht zu seinen Schlüssen gelangt. — Dass es aber auch auf möglichste Genauigkeit bei den specifischen Gewichten ankommt, ist unzweifelhaft, zumal wenn man, wie im gegebenen Falle, mit grossen Molekularvolumen zu thun hat. Für $Rb_2Al_2(SO_4)_4 . 24H_2O$ ermittelte z. B. Herr Pettersson bei 20° das spec. Gewicht zu 1,890 und daraus das Molekularvolum 551,1, während Herr Spring für dieselbe Temperatur die Zahlen 1,8639 und 558,5 erhielt. Noch auffallender erweist sich die Beeinflussung des Molekularvolums bei $Am_2Ga_2(SO_4)_4 . 24H_2O$, für welches Herr Soret einmal das spec. Gewicht zu 1,745, dann zu 1,776 fand. Als Molekularvolum ergiebt sich im ersten Falle 568,4 und im zweiten 558,4! Ein paar Einheiten der zweiten Decimale im specifischen Gewicht vermögen demnach schon die Zehner im Molekularvolum zu alteriren.

Im Nachstehenden sind die von den drei genannten Forschern ermittelten Molekularvolume für diejenigen fünf Alaune zusammengestellt, deren specifischen Gewichte von Herrn Spring für verschiedene Temperaturen bestimmt worden sind. Hierbei sind die Zahlen auf die Temperatur von 20° bezogen, weil dieselbe sowohl den Beobachtungen von Herrn Pettersson, als auch im Mittel denjenigen von Herrn Soret zu Grunde liegt. Die in der mit dem Namen des Herrn Spring überschriebenen Spalte aufgeführten Zahlen sind aus den von diesem Gelehrten für die Temperatur von 20° angegebenen specifischen Gewichten berechnet worden. Eine Reduction sämmtlicher Beobachtungen auf 0° ging deswegen nicht an, weil nur von Seiten des Herrn Spring Bestimmungen über Ausdehnungscoëfficienten vorliegen. Die Angabe von Herrn Soret in Betreff des Kaliumchromalauns ist deswegen nicht genau mit den anderen entsprechenden Grössen zu vergleichen, weil dieser Forscher aus einem nicht einzusehenden Grunde das Atomgewicht des Chroms = 53,3 setzt, während es sonst = 52,5 bezw. 52,45 angenommen wird. Bei jedem Beobachter ist neben dem Molekularvolum in einer zweiten Spalte die Differenz des betreffenden Werthes gegen denjenigen des Kaliumthonerdealauns angegeben[2]).

---

[1]) Arch. sc. phys. nat., Genève 1885 [3], **13**, 30. — [2]) Einige Druckfehler sind hier corrigirt.

Substanz	ttersson		Spring		Soret	
$K_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$	541,6		541,1		546,8	
$Am_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$	552,2	10,6	554,8	13,7	556,0	9,2
$Rb_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ . . .	551,0	9,4	558,5	17,4	562,0	15,2
$Cs_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ . . .	569,2	27,6	562,7	21,6	579,7	32,9
$K_2Cr_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$	542,2		546,3		550,8	

Herr Ch. Soret (l. c.) hält zwar die Frage von der Constanz der Molekularvolume, wenigstens was die Alaune mit ihrem grossen Volum betrifft, für eine offene, neigt sich aber auch bei dieser Gruppe zu der Annahme einer Verschiedenheit hin. Für Jedermann ist die Zusammenstellung Herrn Soret's selbst, in welcher die durch Beobachtung ermittelten und, unter Annahme eines constanten Molekularvolums für sämmtliche Alaune, berechneten specifischen Gewichte der einzelnen Glieder der Reihe verglichen werden, gegen die Ansicht des Herrn Spring so sprechend, dass auch für die Alaune die Frage als zu Gunsten der Auffassung des Herrn Pettersson entschieden angesehen werden muss.

Zu der nachstehenden Tabelle sei bemerkt, dass die „berechneten" specifischen Gewichte aus dem mittleren Molekularvolum 562,8 abgeleitet worden sind, welches seinerseits ohne Berücksichtigung sämmtlicher Indium- und Gallium-Alaune, ferner des (Cs- Al)-, (Cs- Cr)- und (Tl- Cr)-Alauns gewonnen wurde. Als Atomgewichte legte Herr Soret die folgenden zu Grunde:

Al = 27,4; Am = 18; C = 12; Cr = 53,3; Cs = 133;
Fe = 56; Ga = 69,9; In = 113,4; K = 39,1; Na = 23;
O = 16; Rb = 85,2; S = 32; Tl = 204 [1]).

Substanz	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	spec. Gew. berechnet	spec. Gew. gefunden	Differenz [2])
$Am_2 Al_2 (SO_4)_4 . 24 H_2O$.	906,8	555,9	1,611	1,631	+ 20
Na_2 " " . .	916,8	549,9	1,629	1,667	+ 38
$(NH_3.CH_3)_2$ " " . .	934,8	596,2	1,661	1,568	— 93
K_2 " " . .	949,0	546,9	1,686	1,735	+ 49
Rb_2 " " . .	1041,2	562,2	1,850	1,852	+ 2
Cs_2 " " . .	1136,8	579,7	2,020	1,961	— 59
Tl_2 " " . .	1278,8	566,6	2,272	2,257	— 15
$Am_2Cr_2(SO_4) . 24 H_2O$ . .	958,6	557,6	1,703	1,719	+ 16
K_2 " " . .	1000,8	550,8	1,778	1,817	+ 39
Rb_2 " " . .	1093,0	561,7	1,942	1,946	+ 4
Cs_2 " " . .	1188,6	581,8	2,112	2,043	— 69
Tl_2 " " . .	1330,6	595,1	2,364	2,236	—128
		557,7		2,386	+ 22

[1]) Arch. sc. phys. nat. Genève 1884 [3], **12**, 553 bis 584; 1885, **13**, 5 bis 33; 1885, **14**, 96; 1888, **20**, 517 bis 536; 1889, **21**, 89 bis 94; vergl. auch Compt. rend. 1884, **99**, 867; 1885, **101**, 156. — [2]) In Einheiten der dritten Decimale.

Substanz	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	spec. Gew. berechnet	spec. Gew. gefunden	Differenz
$Am_2Fe_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ . .	964,0	562,8	1,713	1,713	0
K_2 „ „ . .	1006,2	557,1	1,787	1,806	+ 19
Rb_2 „ „ . .	1098,4	573,3	1,951	1,916	— 35
Cs_2 „ „ . .	1194,0	579,3	2,122	2,061	— 61
Tl_2 „ „ . .	1336,0	560,2	2,374	2,385	+ 11
$Am_2Ga_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$.	991,8	568,4	1,762	1,745	— 17
		558,4		1,776	+ 14
K_2 „ „ . .	1034,0	545,6	1,837	1,895	+ 58
Rb_2 „ „ . .	1126,2	574,0	2,001	1,962	— 39
Cs_2 „ „ . .	1221,8	578,2	2,176	2,113	— 43
Tl_2 „ „ . .	1308,8	550,6	2,418	2,477	+ 59
$Am_2In_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ . .	1078,8	536,5	1,917	2,011	+ 94
Rb_2 „ „ . .	1212,2	587,0	2,154	2,065	— 89
Cs_2 „ „ . .	1308,8	584,0	2,326	2,241	— 85

Nimmt man innerhalb je einer ein gemeinsames dreiwerthiges Element enthaltenden Reihe die Differenzen des Molekularvolums eines Gliedes gegen die Molekularvolume aller übrigen, so fällt alsbald eine gewisse Regelmässigkeit auf. Die sich entsprechenden Differenzen der verschiedenen Reihen weisen eine um so grössere Aehnlichkeit mit einander auf, je zuverlässiger die Einzelbestimmungen sind. Aus den obigen Zahlen ergeben sich nachstehende Differenzen der Molekularvolume:

	Al	Cr	Fe	Ga	In
K — NH_4 . .	— 9,0	— 6,8	— 5,7	— 12,8	—
Rb — NH_4 . .	+ 6,3	+ 4,1	+ 10,5	+ 15,6	+ 50,5
Cs — NH_4 . .	+ 23,8	+ 24,2	+ 16,5	+ 19,8	+ 47,5
Tl — NH_4 . .	+ 10,7	+ 0,1	— 2,6	— 7,8	—

Dass auch diese Zahlen *gegen* die Constanz der Molekularvolume innerhalb einer isomorphen Reihe sprechen, ergiebt sich von selbst [1]). Zu demselben Ergebniss gelangte auch Herr F. L. *Perrot* [2]) auf Grund einer eingehenden Untersuchung der Sulfate $R_2 Me(SO_4)_2 . 6 H_2O$ (wo R = Am, K, Rb, Cs, Tl; Me hauptsächlich Zn ist, aber auch Mg, Ni, Co, Mn), sowie der Reihe $Rb_2 Me(SO_4)_2 . 6 H_2O$, in welcher Me ausserdem Fe, Cu, Cd bedeutet. Es ist also aus allen vorstehend angeführten Beobachtungen der Schluss zu ziehen, dass *die Molekularvolume der zu einer isomorphen Gruppe gehörigen Körper nicht absolut gleiche, sondern innerhalb gewisser Grenzen verschiedene Grössen sind.*

[1]) Vergl. auch *Gladstone*, Phil. Mag. 1885 [5], **20**, 162. — [2]) Compt. rend. 1890, **111**, 967 und ausführlicher in Arch. sc. phys. nat. 1891 [3], **25**, 26 ff. u. 669 ff.

Geometrische Beziehungen der isomorphen Körper.

Zu den wichtigsten Merkmalen der isomorphen Körper in geometrischer Beziehung gehört die nahe Uebereinstimmung des Habitus und der gegenseitigen Neigung der entsprechenden Flächen ihrer Krystalle. Nachdem W. H. Wollaston den unzweifelhaften Beweis geliefert hatte, dass die analogen Flächenwinkel bei isomorphen Substanzen nicht absolut gleiche, sondern nur nahe übereinstimmende Werthe besitzen (vgl. S. 85) — die Bezeichnung „Isomorphie“ beruht auf der ursprünglichen Annahme der vollständigen Gleichheit der entsprechenden Winkel —, ist diese auf Beobachtungen an den rhomboëdrischen Carbonaten gegründete Thatsache auch bei allen anderen isomorphen Körpern bestätigt worden. Eine Ausnahme von dieser Regel bieten selbstverständlich die regulär krystallisirenden Körper, deren Gestalten, wie die Zusammensetzung auch sein möge, constante, auch von der Temperatur nicht beeinflusste Winkelwerthe beibehalten. Bei isomorphen Körpern, deren Krystallgestalten einer von der regulären abweichenden Symmetrie angehören, sind die Winkeldifferenzen von Fall zu Fall verschieden, bald bis zur Unmerklichkeit gering und innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler enthalten, bald ziemlich beträchtlich. Einmal betragen sie einige wenige Minuten, ein anderes Mal mehrere Grade. Praktisch ist es äusserst schwer, eine Maximaldifferenz festzustellen, über welche hinaus zwei sonst analoge Körper nicht mehr für isomorph gelten sollen.

Als Beispiel isomorpher Körper mit sehr geringen Abweichungen in ihren entsprechenden Winkeln kann die Reihe der rhombischen Vitriole gelten, indem bei

$MgSO_4 . 7 H_2O$	der Prismenwinkel	$(110).(1\bar{1}0)$	89° 26′
$Zn SO_4 . 7 H_2O$	„	„	89° 22′
$Ni SO_4 . 7 H_2O$	„	„	88° 56′

beträgt. Umgekehrt zeigen die rhomboëdrischen Carbonate so erhebliche Unterschiede, dass man Bedenken tragen würde, die beiden äussersten Glieder, den Calcit, $CaCO_3$, und den Smithsonit, $ZnCO_3$, für isomorph zu halten, wären dieselben nicht durch eine Reihe Zwischenglieder mit einander verknüpft und kennte man nicht Varietäten, welche gleichzeitig Ca und Zn in wechselnden Mengen enthalten. Es ist bei

Calcit,	$CaCO_3$	der Rhomboëderwinkel	$(10\bar{1}1).(\bar{1}101)$	74° 55′
Rhodochrosit,	$MnCO_3$	„	„	73° 9′
Siderit,	$FeCO_3$	„	„	73° 0′
Magnesit,	$MgCO_3$	„	„	72° 31′
Smithsonit,	$ZnCO_3$	„	„	72° 20′

Um nicht weitere Beispiele anzuführen, möge auf die bei den isomorphen Reihen zusammengestellten verwiesen werden, bei welchen aus den angegebenen geometrischen Constanten der grössere oder geringere Grad der Aehnlichkeit bezw. der Abweichung in den Dimensionen der Glieder einer und derselben isomorphen Gruppe ersehen werden kann.

Die Isomorphie wäre danach eine Eigenschaft, welche sich bei verschiedenen Gruppen verschieden äussert und man könnte den Grad der Aehnlichkeit zweier Körper in geometrischer Hinsicht als einen grösseren oder geringeren Grad der Isomorphie bezeichnen. So ist bereits auf S. 103 darauf hingewiesen worden, dass in der isomorphen Reihe Ca — Sr — Pb — Ba es das Strontium und das Blei sind, welche in ihren analogen Verbindungen die geringsten Unterschiede in ihren geometrischen Constanten darbieten und mit einander vollkommener isomorph sind, als mit den Verbindungen der übrigen Elemente derselben Reihe. Aehnliches wurde auch auf S. 101 hinsichtlich der Glieder der ersten Reihe betont, in welcher deutlich zwei Untergruppen zu unterscheiden sind: K, NH_4, Rb, Cs, Tl einerseits und Li, Na, Ag andererseits, u. dgl. m.

In Betreff des Habitus isomorpher Körper wird gewöhnlich die Gleichheit betont. Dass dem nicht immer so ist, lehrte C. v. Hauer[1]) an einer Reihe von Beispielen.

Physikalische Beziehungen isomorpher Körper.

Von Seiten mancher Forscher werden als isomorph Körper bezeichnet, welche bei analoger chemischer Constitution nicht nur analoge geometrische Constanten besitzen, sondern noch der Bedingung einer Gleichheit in den Cohäsionsverhältnissen genügen. „Nur diese Isomorphie“, sagt Herr G. Tschermak, „hat eine physikalische Bedeutung“[2]). Diese Bedingung erfüllen viele der oben (bei den isomorphen Reihen) gewählten Beispiele. Da aber a. a. O. die Angaben über die Spaltbarkeit unerwähnt blieben, so mögen hier einige, den in der Natur vorkommenden Substanzen entnommene Beispiele nach Krystallsystemen geordnet folgen[3]).

Reguläres System.

Halit,	NaCl	spaltbar nach	{100}	v.
Sylvin,	KCl	„ „	{100}	v.
Kobaltin,	CoAsS	„ „	{100}	z. v.
Gersdorffit,	NiAsS	„ „	{100}	z. v.
Galenit,	PbS	„ „	{100}	v.
Clausthalit,	PbSe	„ „	{100}	v.
Spinell,	$MgAl_2O_4$	„ „	{111}	uv.
Magnetit,	$FeFe_2O_4$	„ „	{111}	uv.

ebenso die übrigen Minerale der Spinellgruppe. Minerale der Granatgruppe spaltbar nach {110} uv.

---

1) Wien. Akad. Sitzungsb. 1860, **40**, 600. — 2) Tschermak, ibid. 1862, **45**, Abth. 2, 604. — 3) Die Abkürzungen s. v., v., z. v., uv. bedeuten: sehr vollkommen, vollkommen, ziemlich vollkommen, unvollkommen. Hinter dem Zeichen der Spaltungsform ist jedesmal die Grösse des von zwei ihrer Flächen eingeschlossenen Winkels angegeben, wenn dieser Werth sich nicht von selbst ergiebt, wie z. B. beim Würfel, dem Oktaëder, dem tetragonalen oder hexagonalen Prisma u. dgl. m. Bei pyramidalen und rhomboëdrischen Gestalten ist der Polkantenwinkel, bei prismatischen der vordere bezw. obere Winkel und allemal die Winkel der Flächennormalen gemeint. Eine Zusammenstellung von Beispielen verschiedener Spaltbarkeit in einzelnen Systemen hat A. Sadebeck in seiner Abhandlung „Ueber die Theilbarkeit der Krystalle“, Berlin 1876, E. S. Mittler und Sohn, gegeben.

Hexagonales System.

Arsen, As . . spaltbar nach $\{0001\}$ v., $\varrho\ \{\bar{1}012\}$ 66° 39′ uv.
Antimon, Sb . . „ „ $\{0001\}$ s. v., $\varrho\ \{\bar{1}012\}$ 62° 53′ v., $\varrho\ \{\bar{2}021\}$ 110° 35′ uv.
Wismuth, Bi . . „ „ $\{0001\}$ v., $\varrho\ \{\bar{2}021\}$ 110° 32′ v.

Calcit, $CaCO_3$ . . . spaltb. nach $\varrho\ \{10\bar{1}1\}$ 74° 55′ s. v.
Rhodochrosit, $MnCO_3$ . . . „ „ „ 73° 9′ v.
Siderit, $FeCO_3$ . . . „ „ „ 73° 0′ s. v.
Magnesit, $MgCO_3$ . . . „ „ „ 72° 31′ v.
Smithsonit, $ZnCO_3$ . . . „ „ „ 72° 20′ v.

Wurtzit, ZnS . . . . spaltb. nach $\{10\bar{1}0\}$ z. v., $\{0001\}$ uv.
Greenockit, CdS . . . . „ „ $\{10\bar{1}0\}$ z. v., $\{0001\}$ uv.

Pyrargyrit, Ag_3SbS_3 . . . . „ „ $\varrho\ \{10\bar{1}1\}$ 71° 22′ z. v.
Proustit, Ag_3AsS_3 . . . . „ „ $\varrho\ \{10\bar{1}1\}$ 72° 12′ z. v.

Tetragonales System.

Scheelit, $CaWO_4$ . . . spaltb. nach $\{111\}$ 79° 56′ uv., $\{101\}$ z. v., $\{001\}$ uv.
Wulfenit, $PbMoO_4$ . . . „ „ $\{111\}$ 80° 22′ z. v. $\{001\}$ uv.

Zirkon, $ZrSiO_4$ . . . „ „ $\{110\}$ uv., $\{111\}$ 56° 41′ uv.
Rutil, TiO_2 . . . . „ „ $\{110\}$ v., $\{100\}$ v., $\{111\}$ 56° 53′ uv.
Kassiterit, SnO_2 . . . . „ „ $\{110\}$ uv., $\{100\}$ uv.

Rhombisches System.

Aragonit, $CaCO_3$ . . spaltb. nach $\{010\}$ v., $\{110\}$ 63° 50′ uv., $\{011\}$ 71° 34′ uv.
Cerussit, $PbCO_3$ . . „ „ $\{010\}$ uv., $\{110\}$ 62° 47′ v., $\{011\}$ 71° 44′ uv., $\{021\}$ 110° 40′ z. v.
Strontianit, $SrCO_3$ . . „ „ $\{010\}$ uv., $\{110\}$ 62° 41′ v., $\{011\}$ 71° 48′ uv.
Witherit, $BaCO_3$ . . „ „ $\{010\}$ v., $\{110\}$ 61° 30′ uv.

Baryt, $BaSO_4$ . . . . spaltb. nach $\{001\}$ v., $\{110\}$ 78° 20′ v.
Anglesit, $PbSO_4$ . . . . „ „ „ uv., „ 76° 17′ uv.
Coelestin, $SrSO_4$ . . . . „ „ „ v., „ 75° 58′ v.

Uranocircit, $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 . 8\,H_2O$ . . . spaltb. nach $\{001\}$ s. v.
Autunit, $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 . 8\,H_2O$ . . . „ „ „ s. v.
Uranospinit, $Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2 . 8\,H_2O$ . . . „ „ „ s. v.

Antimonit, Sb_2S_3 . . . . spaltb. nach $\{010\}$ s. v.
Bismutit, Bi_2S_3 . . . . „ „ „ v.
Frenzelit, Bi_2Se_3 . . . „ „ „ v.

Manganit, $Mn_2H_2O_4$ . . spaltb. nach $\{010\}$ s. v., $\{110\}$ 80° 20′ z. v., $\{001\}$ uv.
Goethit, $Fe_2H_2O_4$ . . „ „ $\{010\}$ s. v.
Diaspor, $Al_2H_2O_4$ . . „ „ $\{010\}$ s. v.

Monoklines System.

Vivianit, $Fe_3(PO_4)_2 . 8\,H_2O$ . . spaltb. nach $\{010\}$ v., $\{100\}$ uv.
Erythrin, $Co_3(AsO_4)_2 . 8\,H_2O$ . . „ „ „ „ „ „
Symplesit, $Fe_3(AsO_4)_2 . 8\,H_2O$ . . „ „ „ „

Minerale der Glimmergruppe . . spaltb. nach $\{001\}$ s. v.

Triklines System.

Mikroklin, $KAlSi_3O_8$ . . . spaltb. nach $\{001\}$ s. v., $\{010\}$ v., (001) . (010) 89° 40′
Albit, $NaAlSi_3O_8$ . . „ „ $\{001\}$ v., $\{010\}$ v., (001) . (010) 86° 24′

Will man die mit gleichen Cohäsionsverhältnissen versehenen Körper von analoger Zusammensetzung und ähnlichen geometrischen Eigenschaften allein als isomorph gelten lassen, so würde freilich die Zahl der Fälle von Isomorphie alsbald eine ziemlich beschränkte werden.

Auch in ihrem optischen Verhalten zeigen isomorphe Körper im weiteren Sinne dieses Wortes, d. h. Körper von analoger Zusammensetzung und ähnlicher Gestalt, bald vollkommene Aehnlichkeit, bald mehr oder weniger ausgesprochene Abweichungen. Die isomorphen Körper lassen sich in optischer Hinsicht mit einander vergleichen bezüglich der Lage, sowie des relativen und absoluten Werthes der optischen Elasticitätsaxen. Bei regulären Krystallen lässt sich nur die Brechbarkeit vergleichen; bei optisch einaxigen ausser dem absoluten Werthe der Hauptbrechungscoëfficienten noch der Sinn der Doppelbrechung; bei optisch zweiaxigen endlich noch die Lage der Elasticitätsaxen zu den geometrischen Richtungen.

Die ersten und grundlegenden Beobachtungen über das optische Verhalten isomorpher Körper stellte de Senarmont[1]) an. Es folgten dann die umfassenden Arbeiten von Grailich[2]) und Herrn V. von Lang[3]) und die werthvollen Beiträge der Herren H. Topsöe und C. Christiansen[4]).

Schon de Senarmont erkannte, dass eine einfache Beziehung zwischen den optischen Eigenschaften der isomorphen Körper nicht besteht, denn er sagt (l. c. S. 433): „Les causes mécaniques déterminantes de la forme géometrique sont d'un autre ordre que les causes mécaniques déterminantes des propriétés optiques biréfringentes, puisque cette forme demeure la même dans des groupes entiers de substances isomorphes, tandis que les propriétés optiques éprouvent, dans leurs éléments essentiels, non seulement des modifications de quantité, mais une inversion complète de grandeur relative.“ Grailich und Herr von Lang kommen auch (Sitzb. Akad. Wien 1858, **33**, 438) zu einem ähnlichen Ergebniss: „Verschiedene Grundstoffe“, sagen diese Forscher, „können sich im Molekül vertreten, ohne die Form desselben, von welcher die Krystallgestalt abhängt, wesentlich zu ändern, aber dabei wird der optische Charakter um so tiefer afficirt, je grösser die Aenderung in der Constitution des Moleküls ist“, und fügen hinzu: „Es kann gar kein directer Zusammenhang bestehen zwischen den optischen und solchen Verhältnissen, die nur auf der verschiedenartigen Vertheilung der Moleküle beruhen, wie Spaltbarkeit, Härte, magnetische Orientirung.“ Nichtsdestoweniger führen sowohl de Senarmont als auch Grailich und Herr von Lang unverkennbare Analogieen in optischer Hinsicht bei isomorphen Körpern an. So fand der erstgenannte Forscher theils nahe Uebereinstimmung in der Grösse der Brechungscoëfficienten, theils Gleichheit des Sinnes der Doppelbrechung bei isomorphen Körpern.

---

[1]) Rech. sur les propr. opt. biréfringentes des corps isomorphes. Ann. chim. phys. 1851 [3], **33**, 391 ff. — [2]) Krystallogr.-optische Untersuchungen, gekr. Preisschrift, Wien 1858. — [3]) J. Grailich und V. v. Lang, Untersuchung über die phys. Verhältnisse krystallisirter Körper. Sitzungsb. Akad. Wien 1857, **27**, 3; 1858, **31**, 85; 1859, **34**, 135 (A. Murmann u. L. Rotter); 1858, **33**, 369. — [4]) Krystallografisk-optiske Undersögelser, Vidensk.-Selsk. Skr. 5 Raekke naturvid. og mathem. Afd. **9**, 625, Kjöbenhavn 1873. Diese Arbeit erschien auch in Ann. chim. phys. 1874 [5], **1**, 5 ff. und Pogg. Ann. 1874, Erg.-Bd. **6**, 499, jedoch ohne die Schlussbetrachtungen.

	Krystall-system	Axenverhältniss $a : c$	Brechungs-coëfficienten ω_D	ε_D	Doppel-brechung $\left(\frac{\omega}{\varepsilon}\right)_D$
KH_2PO_4[1]) . .	tetragonal	1 : 0,6640	1,5095	1,4684	1,0280
$NH_4 . H_2PO_4$.	„	1 : 0,7124	1,5246	1,4792	1,0307
KH_2AsO_4 . .	„	1 : 0,6633	1,5674	1,5179	1,0325
$NH_4 . H_2AsO_4$.	„	1 : 0,7096	1,5766	1,5217	1,0361

In der isomorphen Gruppe der trapezoëdrisch-tetartoëdrisch-hexagonalen Hyposulfate $CaS_2O_6 . 4H_2O$, $SrS_2O_6 . 4H_2O$ und $PbS_2O_6 . 4H_2O$ zeigt sich eine nur theilweise Uebereinstimmung im Sinne der Doppelbrechung, indem die beiden ersten Salze optisch negativ sind, während das dritte positiv ist. — Die isomorphen Salze der rhombischen Vitriolreihe $MgSO_4 . 7H_2O$, $ZnSO_4 . 7H_2O$, $MgCrO_4 . 7H_2O$ fand de Senarmont übereinstimmend optisch negativ; ihre Ebene der optischen Axen ist {001}, die erste Mittellinie entspricht der Axe *b*. Ebenso sind die drei Minerale $BaSO_4$, $SrSO_4$ und $PbSO_4$, welche geometrisch einander so nahe stehen, auch in ihrem optischen Verhalten analog: optisch positiv, Ebene der optischen Axen parallel {010}, erste Mittellinie — Axe *a*. Bei K_2SO_4 und K_2CrO_4 ist die Lage der Ebene der optischen Axen nach {001}, die erste Mittellinie parallel der Axe *b*, dieselbe ist aber beim ersten Salz Richtung der kleinsten, beim zweiten — der grössten optischen Elasticität. Die übrigen Angaben sind von späteren Beobachtern theils corrigirt, theils vervollständigt worden und brauchen daher hier nicht angeführt zu werden.

Einen Schritt weiter thaten J. Grailich und Herr V. von Lang, indem sie l. c. sämmtliche zur damaligen Zeit auf ihre optischen Eigenschaften hin zuverlässig untersuchten isomorphen Körper zusammenstellen.

Die wichtigsten der angeführten Fälle sind folgende:

Erste Gruppe: S, Cr.

$MgSO_4 . 7H_2O$ . . . . rhombisch $a:b:c = 0,9901:1:0,5709$ $\mathfrak{c}\,\underset{-}{\mathfrak{a}}\,\mathfrak{b}$[2])
$MgCrO_4 . 7H_2O$ . . . . „ „ $= 0,9901:1:0,5735$ „

$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$ . . . monoklin $a:b:c = 0,7376:1:0,4891$ $\beta = 107^0\ 6'$
AE {010}[3]), 1. Mittellinie fast ⊥ {100}
$(NH_4)_2Mg(CrO_4)_2 . 6H_2O$ . . monoklin $a:b:c = 0,8041:1:0,4870$ $\beta = 106^0\ 31'$
AE_r {010}, AE_{gr} ⊥ {010}[4]), 1. Mittell. fast ⊥ {100}.

---

[1]) Die hier angeführten Werthe sind nicht die von de Senarmont angegebenen, sondern der in Anmerkung 4 a. v. S. citirten Arbeit der Herren Topsöe und Christiansen entnommen, da sie unzweifelhaft genauer sind, als diejenigen des älteren Beobachters, welcher die Brechungscoëfficienten nur auf drei Decimalen, und die Farbe, für welche sie gelten, gar nicht angiebt. Die Brechungscoëfficienten für den ordinären (ω) und extraordinären (ε) Strahl beziehen sich auf die Linie *D* des Spectrums. Auch die Doppelbrechung $\left(\frac{\omega}{\varepsilon}\right)$ ist der Arbeit der beiden Kopenhagener Forscher entnommen. — [2]) Mit $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ werden die optischen Elasticitätsaxen bezeichnet, und zwar ist $\mathfrak{a} > \mathfrak{b} > \mathfrak{c}$. Diejenige von ihnen, welche erste Mittellinie ist, ist durch ein + oder — Zeichen unterschieden, was auf den optisch positiven bezw. negativen Charakter dieser Mittellinie hinweist. Die Reihenfolge der Elasticitätsaxen im Schema bezieht sich auf die übliche der Krystallaxen *a*, *b*, *c*. So fällt hier $\mathfrak{c}$ mit *a*, $\mathfrak{a}$ mit *b* und $\mathfrak{b}$ mit *c* zusammen. — [3]) *AE* Abkürzung für Ebene der optischen Axen. — [4]) *r*, *gl*, *gr*, *bl*, *v* — Abkürzungen für Roth, Gelb, Grün, Blau, Violett.

Zweite Gruppe: Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Cu.

$NiSiFl_6 . 6H_2O$ . . hexagonal-rhomboëdrisch $a:c = 1:0,5136$, opt. positiv [1])
$CoSiFl_6 . 6H_2O$ . . „ „ „ $= 1:0,5208$ „ „

$MgCd_2Cl_6 . 12H_2O$ . . . . rhombisch $a:b:c = 0,9131:1:0,3040$ $\mathfrak{b}\mathfrak{a}\underset{+}{\mathfrak{c}}$
$NiCd_2Cl_6 . 12H_2O$ . . . . „ „ $= 0,9126:1:0,3431$ „
$CoCd_2Cl_6 . 12H_2O$ . . . . „ „ $= 0,9126:1:0,3431$ „

$MgSO_4 . 7H_2O$ . . . . . rhombisch $a:b:c = 0,9901:1:0,5709$ $\mathfrak{c}\mathfrak{a}\underset{-}{\mathfrak{b}}$
$NiSO_4 . 7H_2O$ . . . . . „ „ $= 0,9815:1:0,5656$ „
$ZnSO_4 . 7H_2O$ . . . . . „ „ $= 0,9804:1:0,5631$ „

$K_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c = 0,7420:1:0,5003$ $\beta = 104^0 55'$ (001) $\mathfrak{b}\underset{+}{\mathfrak{c}} = 89^0 30'$ [2])
$K_2Fe(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c = 0,7512:1:0,5111$ $\beta = 104^0 16'$ „ „ $= 86^0 16'$
$K_2Ni(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c = 0,7374:1:0,4965$ $\beta = 105^0 3'$ „ „ $= 84^0 34'$
$K_2Co(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c = 0,7327:1:0,4705$ $\beta = 104^0 43'$ „ „ $= 85^0 11'$
$K_2Zn(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c = 0,7446:1:0,5098$ $\beta = 105^0 27'$ „ „ $= 85^0 17'$
$K_2Cu(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c = 0,7701:1:0,4932$ $\beta = 108^0 4'$ „ „ $= 94^0 13'$

$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c = 0,7376:1:0,4891$ $\beta = 107^0 6'$ (001) $\mathfrak{b}\underset{+}{\mathfrak{c}} = 78^0 49'$
$(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c = 0,7359:1:0,4972$ $\beta = 107^0 2'$ „ „ $= 81^0 34'$
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c = 0,7466:1:0,4950$ $\beta = 106^0 48'$ „ „ $= 82^0 55'$
$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c = 0,7370:1:0,5032$ $\beta = 107^0 4'$ „ „ $= 79^0 2'$
$(NH_4)_2Co(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c = 0,7392:1:0,4985$ $\beta = 106^0 56'$ „ „ $= 79^0 0'$
$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c = 0,7375:1:0,5009$ $\beta = 106^0 41'$ „ „ $= 81^0 27'$
$(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 . 6H_2O$, monoklin
$a:b:c = 0,7433:1:0,4838$ $\beta = 106^0 6'$ (001) $\mathfrak{b}\underset{-}{\mathfrak{a}} = 2^0 33'$

$Mg(C_2H_3O_2)_2 . 4H_2O$, monoklin
$a:b:c = 0,7128:1:0,4030$ $\beta = 95^0 37'$ (001) $\mathfrak{b}\underset{-}{\mathfrak{a}} = 53^0 48'$
$Co(C_2H_3O_2)_2 . 4H_2O$, monoklin
$a:b:c = 0,7181:1:0,4024$ $\beta = 94^0 43'$ „ „ $= 58^0 5'$

---

[1]) Positiv nach Angaben der Herren Topsöe und Christiansen, l. c., S. 650 bis 651, während Grailich einen negativen Charakter verzeichnet. — [2]) (001) $\mathfrak{b}\underset{+}{\mathfrak{c}}$ u. dergl. bedeutet den Winkel, welchen die Normale zu {001} (bezw. die durch diese und die Symmetrieaxe gehende Ebene) mit der einen in der Symmetrieebene liegenden Elasticitätsaxe — hier $\mathfrak{c}$ (bezw. mit der durch diese und die Symmetrieaxe gehenden Ebene) einschliesst. Der erste auf das Flächennormalensymbol [hier (001)] folgende Buchstabe (hier $\mathfrak{b}$) bezieht sich auf die Symmetrieaxe und zeigt an, welcher Elasticitätsaxe diese entspricht. Fällt die Ebene der optischen Axen mit der Symmetrieebene zusammen (wie es hier der Fall), so bezieht sich der zweite Buchstabe (hier $\mathfrak{c}$) auf die erste Mittellinie; ist aber diese selbst Symmetrieaxe (d. h. die Ebene der optischen Axen normal zur Symmetrieebene), so betrifft der zweite Buchstabe die zweite Mittellinie. Vergl. Murmann und Rotter, Sitzungsb. Akad. Wien 1859, **34**, 140. Dieser Arbeit sind die hier angeführten Zahlen entlehnt.

Achte Gruppe: K, NH_4.

$(NH_4)_2CuCl_4 . 2H_2O$, tetragonal

$a:c = 1:0,7395, \quad \omega = 1,744, \quad \varepsilon = 1,724$ [1]), $\frac{\omega}{\varepsilon} = 1,0116$

$K_2CuCl_4 . 2H_2O$, tetragonal

$a:c = 1:0,7531, \quad \omega_D = 1,6365, \quad \varepsilon_D = 1,6148$ [2]), $\left(\frac{\omega}{\varepsilon}\right)_D = 1,0134$

Die Verfasser machen darauf aufmerksam, dass „bei vieler Uebereinstimmung dennoch die optische und krystallographische Orientirung nicht durchweg stimmt . . . Aber man kann einen Schritt weiter gehen und bei einzelnen Gruppen Einsicht in den Grund mancher abweichenden Verhältnisse gewinnen“. Von Interesse sind die Betrachtungen, welche die Verfasser über die isomorphen Ammonium- und Kaliumsalze anstellen, und welche sie zum Ergebniss führen, dass die optische Orientirung „um so verschiedener ist, je einfacher die Verbindung, d. h. je geringer die Menge der gemeinschaftlichen Bestandtheile und je geringer die Anzahl der gemeinschaftlichen Radicale ist“. Sie sagen weiter noch ausdrücklicher: „dass der krystallographischen Isomorphie der Kalium- und Ammonium-Verbindungen keine optische Aehnlichkeit entspricht, dass vielmehr der Grund der optischen Aehnlichkeit der complicirten Verbindungen in der Menge der gemeinschaftlichen Bestandtheile zu suchen ist, welche die Verschiedenartigkeit der Wirkungen von Kalium und Ammonium decken.“ Ganz ähnlich verhält es sich nach ihren Beobachtungen mit Schwefel und Chrom in den Sulfaten und Chromaten.

Den vollständigsten Vergleich der optischen Eigenschaften isomorpher Körper führten unzweifelhaft die Herren Topsöe und Christiansen (s. Anm. 4 a. S. 135) durch. Ihre wichtige Arbeit, welcher im Vorstehenden bereits manche Angabe zur Ergänzung derjenigen älterer Beobachter entnommen worden ist, enthält eine eingehende Analyse der bekannten und von ihnen selbst durch zahlreiche neue Beobachtungen vermehrten Fälle. Der Inhalt der ganzen, 147 Quartseiten umfassenden und auf 76 Körper ausgedehnten Untersuchung soll hier im Einzelnen nicht wiedergegeben werden. Von den 16 in derselben behandelten isomorphen Gruppen sind mehrere oben bereits besprochen worden. Da aber am Schluss der Arbeit sich viele beachtenswerthe Betrachtungen finden, auf welche hier hinzuweisen zweckmässig erscheint, und deren Verständniss nur an der Hand der Thatsachen möglich ist, so sollen diese letzteren zunächst tabellarisch zusammengestellt werden.

Zur Erklärung der Abkürzungen in der Tabelle sei bemerkt, dass die Rubrik „Molekularvolum“ sich als Quotient des specifischen Gewichtes in das Molekulargewicht ergiebt, dass die Refractionsäquivalente nach der Formel von Gladstone und Dale $R = \frac{n-1}{d} \cdot P$, wo n der Brechungscoëfficient, d das specifische Gewicht und P das Molekulargewicht ist, berechnet sind. Da $\frac{P}{d} = M$ (d. h. Molekularvolum) ist, so ist

---

[1]) de Senarmont, Ann. chim. phys. 1851 [3], 33, 403 ohne Angabe der Farbe. — [2]) Grailich, Preisschrift, Wien 1858, S. 86.

R auch $= (n - 1) M$. Bei den optisch einaxigen Krystallen ergiebt sich der positive bezw. negative Charakter des Körpers daraus, ob $\omega < \varepsilon$ oder $\omega > \varepsilon$ ist. Bei den rhombischen Krystallen bezieht sich die Reihenfolge der Brechungscoëfficienten und Elasticitätsaxen auf diejenige der krystallographischen Axen, wobei die mit der Krystallaxe b zusammenfallende Elasticitätsaxe $= 1$ gesetzt ist. Bei den monoklinen Krystallen sind die Brechungscoëfficienten in der Reihenfolge $\alpha < \beta < \gamma$ angegeben. Sowohl die Grössen der Elasticitätsaxen als auch die des wahren Winkels der optischen Axen ($2V$) beziehen sich auf die Linie D, wenn nicht Gegentheiliges ausdrücklich bemerkt ist.

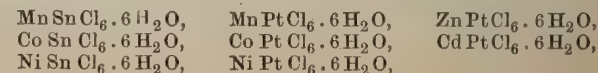
Reguläre Krystalle.

Zusammensetzung	Brechungs-coëfficienten			Spec. Gew.	Mol.-Vol.	Refractions-äquivalente		
	C	*D*	*F*			*C*	*D*	*F*
KBr	1,5546	1,5593	1,5715	2,681	44,4	24,64	24,85	25,40
KJ	1,6584	1,6666	1,6871	3,051	54,4	35,84	36,29	37,41
NH_4J	1,6938	1,7031	1,7269	2,498	58,1	40,27	40,81	42,20
$(NH_4)_2SiFl_6$	1,3682	1,3696	1,3723	1,970	90	33,14	33,26	33,50
K_2SnCl_6	1,6517	1,6574	1,6717	2,700	151,5	98,73	99,60	101,80
$Ba(NO_3)_2$	1,5665	1,5711	1,5825	3,255	80,2	45,40	45,80	46,70
$Pb(NO_3)_2$	1,7730	1,7820	1,8065	4,521	73,2	56,60	57,26	59,05
$K_2Al_2(SO_4)_4 . 24H_2O$	1,4773	1,4801	1,4868	1,971	577,7	275,96	277,35	281,22
$K_2Fe_2(SO_4)_4 . 24H_2O$	1,4783	1,4817	1,4893	1,829	550,0	263,07	264,93	269,12
$(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_4 . 24H_2O$	1,4821	1,4854	1,4934	1,719	560,8	270,42	272,32	276.75

Optisch einaxig

Zusammensetzung	Krystall-system	Axe c ($a = 1$)	Brechungscoëfficienten C	D	F
$CuSiFl_6 . 6H_2O$	hexagon.	0,5395	ω : 1,4074	1,4092	1,4138
			ε 1,4062	1,4080	1,4124
$NiSiFl_6 . 6H_2O$	"	0,5136	ω : 1,3876	1,3910	1,3950
			ε : 1,4036	1,4066	1,4105
$ZnSiFl_6 . 6H_2O$	"	0,5173	ω : 1,3808	1,3824	1,3860
			ε : 1,3938	1,3956	1,3992
$CoSiFl_6 . 6H_2O$	"	0,5208	ω : 1,3817	—	—
			ε : 1,3972	—	—
$MgSiFl_6 . 6H_2O$	"	0,5174	ω : 1,3427	1,3439	1,3473
			ε : 1,3587	1,3602	1,3634
$MnSiFl_6 . 6H_2O$	"	0,5043	ω : 1,3552	1,3570	1,3605
			ε : 1,3721	1,3742	1,3774
$MgSnCl_6 . 6H_2O$	"	0,5083	ω : 1,5715	1,5885	—
			ε 1,583	1,597	—
KH_2PO_4	tetragon.	0,6640	ω : 1,5064	1,5095	1,5154
			ε : 1,4664	1,4684	1,4734
KH_2AsO_4	"	0,6633	ω : 1,5632	1,5674	1,5762
			ε : 1,5146	1,5179	1,5252
$NH_4 . H_2PO_4$	"	0,7124	ω : 1,5212	1,5246	1,5314
			ε : 1,4768	1,4792	1,4847
$NH_4 . H_2AsO_4$	"	0,7096	ω : 1,5721	1,5766	1,5859
			ε : 1,5186	1,5217	1,5296
$K_2S_2O_6$	hexagon.	0,6466	ω : 1,4532	1,4550	1,4595
			ε : 1,5119	1,5153	1,5239
$Rb_2S_2O_6$	"	0,6307	ω : 1,4559	1,4574	1,4623
			ε : 1,5041	1,5078	1,5167
$CaS_2O_6 . 4H_2O$	hexagon.	1,500	ω : 1,5468	1,5496	1,5573
			—	—	—
$SrS_2O_6 . 4H_2O$	"	1,5024	ω : 1,5266	1,5296	1,5371
			ε 5	1,5252	1,5312
$PbS_2O_6 . 4H_2O$	"	1,4696	ω : 1,6295	1,6351	1,6481
			ε : 1,6492	1,6531	1,6666
$NiSO_4 . 6H_2O$	tetragon.	1,9062	ω : 1,5078	1,5109	1,5173
			ε : 1,4844	1,4873	1,4930
$NiSeO_4 . 6H_2O$	"	1,8364	ω : 1,5357	1,5393	1,5473
			ε : 1,5089	1,5125	1,5196
$ZnSeO_4 . 6H_2O$	"	1,8949	ω : 1,5255	1,5291	1,5367
			ε : 1,5004	1,5039	1,5108

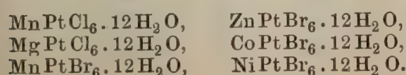
[1]) Ausser den hier zusammengestellten einaxigen Körpern wurden von den bindungen von der Zusammensetzung $\overset{II}{R}\overset{IV}{R}\overset{I}{M}_6 . 6H_2O$ bezw. $\overset{II}{R}\overset{IV}{R}\overset{I}{M}_6 . 12H_2O$ unter- Verbindungen sind:


$MnSnCl_6 . 6H_2O$, $MnPtCl_6 . 6H_2O$, $ZnPtCl_6 . 6H_2O$,
$CoSnCl_6 . 6H_2O$, $CoPtCl_6 . 6H_2O$, $CdPtCl_6 . 6H_2O$,
$NiSnCl_6 . 6H_2O$, $NiPtCl_6 . 6H_2O$,

rystalle[1]).

$\left(\frac{\omega}{\varepsilon}\right)_D$	Specifisches Gewicht	Molekular-Volum	Refractionsäquivalente		
			C	*D*	*F*
1,0009	2,182	143,5	58,50 58,33	58,76 58,60	59,42 59,22
0,9889	2,109	146,4	56,74 59,10	57,26 59,53	57,83 60,10
0,9905	2,104	149,5	56,93 58,87	57,17 59,14	57,71 59,68
0,9889 (*C*)	2,067	149,4	57,02 59,34	— —	— —
0,9880	1,761	155,6	53,32 55,81	53,51 56,05	54,04 56,54
0,9875	1,858	164,2	58,32 61,10	58,62 61,44	59,20 61,97
0,9925	2,080	222,6	127,22 129,78	131,04 132,90	— —
1,0280	2,350	57,9	29,30 27,00	29,48 27,11	29,83 27,40
1,0325	2,832	63,53	35,78 32,69	36,05 32,90	36,61 33,37
1,0307	1,758	65,4	34,10 31,20	34,31 31,34	34,75 31,70
1,0361	2,249	70,7	40,45 36,66	40,78 36,90	41,42 37,44
0,9602	2,277	104,6	47,40 53,55	47,60 53,80	48,06 54,80
0,9666	—	—	— —	— —	— —
$\omega > \varepsilon$	2,180	124,7	68,20 —	68,54 —	69,50 —
1,0029	2,373	134,7	70,93 70,48	71,34 70,73	72,51 71,55
0,9891	3,245	135,3	85,17 87,84	85,93 88,36	87,69 90,11
1,0159	2,074	126,7	64,34 61,37	64,73 61,74	65,54 62,43
1,0177	2,314	134,1	71,84 68,24	72,32 68,73	73,40 69,70
1,0168	2,325	136,2	71,57 68,16	72,07 68,53	73,27 69,60

Verfassern noch zwei weitere isomorphe Gruppen hexagonal krystallisirender Ver-ucht und sämmtliche dahin gehörenden Glieder als optisch positiv erkannt. Diese



$MnPtCl_6 . 12 H_2O$, $ZnPtBr_6 . 12 H_2O$,
$MgPtCl_6 . 12 H_2O$, $CoPtBr_6 . 12 H_2O$,
$MnPtBr_6 . 12 H_2O$, $NiPtBr_6 . 12 H_2O$.

Optisch zweiaxige, rhombische Krystalle.

Zusammensetzung	Axenverhältniss	Brechungs-coëfficienten			Elasticitätsaxen für D	Orien-tirung	Axenwinkel $2 V_D$	Specif. Gew.	Mol.-Vol.	Refractions-äquivalente		
		C	D	F						C	D	F
$Li_2S_2O_6 . 2 H_2O$ . . .	0,9657 : 1 : 0,5779	1,5763	1,5788	1,5887						56,02	56,29	57,22
		1,5462	1,5487	1,5548	0,9809 : 1 : 0,9934	cab	78^0 16′	2,158	97,3	53,09	53,33	53,93
		1,5565	1,5602	1,5680	für C	+				54,09	54,45	55,21
$Ag_2S_2O_6 . 2 H_2O$ . . .	0,9850 : 1 : 0,5802	1,6601	—	1,6770			$C = 33^0$ 21′			60,14	—	60,76
		1,6272	—	1,6404	0,9802 : 1 : 0,9819	cab	$F = 26^0$ 6′	3,605	114,3	57,14	—	58,34
		1,6573	—	1,6748	für C	−				58,52	—	61,44
K_2SO_4	0,5727 : 1 : 0,7464	1,4928	1,4946	1,4992						32,43	32,54	32,85
		1,4911	1,4932	1,4976	0,9991 : 1 : 0,9968	bac	67^0 4′	2,648	65,8	32,31	32,45	32,75
		1,4959	1,4980	1,5029		+				32,63	32,77	33,06
K_2SeO_4	0,5724 : 1 : 0,7296	1,5373	1,5402	1,5475						39,01	39,22	39,75
		1,5323	1,5353	1,5417	0,9986 : 1 : 0,9937	bac	76^0 40′	3,052	72,6	38,65	38,86	39,34
		1,5422	1,5450	1,5523		+				38,36	39,57	40,10
K_2CrO_4	0,5695 : 1 : 0,7297	1,7131	1,7254	1,7703						51,56	52,45	55,70
		—	—	—	—	bac	51^0 40′	2,687	72,3	—	—	—
		—	—	—		−				—	—	—

Optisch zweiaxige, rhombische Krystalle (Fortsetzung).

Zusammensetzung	Axenverhältniss	Brechungscoëfficienten			Elasticitätsaxen für D	Orientirung	Axenwinkel $2\,V_D$	Specif. Gew.	Mol.-Vol.	Refractionsäquivalente		
		C	D	F						C	D	F
$MnSeO_4 . 2\,H_2O$ . . .	0,9959 : 1 : 0,8849	$n_c - n_a = 0{,}0123$			—	a̲cb	$2\ _{oD} = 139^0\ 30'$	2,949	79,5	—	—	—
$CdSeO_4 . 2\,H_2O$ . . .	0,9753 : 1 : 0,8764	$n_c - n_a = 0{,}0089$			—	a̲cb	$2\,H_{oD} = 131^0\ 2'$	3,632	80,2	—	—	—
$NiSO_4 . 7\,H_2O$	0,9815 : 1 : 0,5656	—	1,4921	1,4981						—	69,73	70,58
		—	1,4669	1,4729	0,9830 : 1 : 0,9852	ca̲b	$41^0\ 56'$	1,982	141,7	—	66,16	67,01
		—	1,4888	1,4949						—	69,26	70,13
$ZnSO_4 . 7\,H_2O$	0,9804 : 1 : 0,5631	1,4812	1,4836	1,4897						68,82	69,16	70,03
		1,4514	1,4568	1,4620	0,9819 : 1 : 0,9843	ca̲b	$46^0\ 14'$	2,008	143,0	65,00	65,32	66,07
		1,4776	1,4801	1,4860						68,30	68,66	69,40
$MgSO_4 . 7\,H_2O$ . . .	0,9901 : 1 : 0,5709	1,4583	1,4608	1,4657						66,46	66,87	69,62
		1,4305	1,4325	1,4374	0,9806 : 1 : 0,9843	ca̲b	$51^0\ 25'$	1,694	145,2	62,54	62,80	63,51
		1,4530	1,4554	1,4607						65,78	66,13	66,89
$MgCrO_4 . 7\,H_2O$ . . .	0,9901 : 1 : 0,5735	1,5633	1,5680	—						88,50	89,23	—
		1,5131	1,5211	—	0,9701 : 1 : 0,9814	ca̲b	$75^0\ 28'$	1,695	157,1	80,61	81,87	—
		1,5415	1,5500	—						85,07	86,41	—

Optisch zweiaxige, monokline Krystalle.

Zusammensetzung	Geometrische Constanten	Brechungscoëfficienten			Orientirung	$2V_D$	Spec. Gew.	Mol.-Vol.	Refractionsäquivalente		
		C	D	F					C	D	F
$MgSeO_4 . 6H_2O$ . . .	1,3853:1:1,6850 $\beta = 98^0 32'$	—	1,4856	—					—	69,34	—
		1,4864	1,4892	1,4965	$\underset{-}{a}b$ (001) = $35^0 36'$	$28^0 12'$	1,928	142,8	69,46	69,86	70,90
		—	1,4911	—					—	70,13	—
$CoSeO_4 . 6H_2O$ . . .	1,3709:1:1,6815 $\beta = 98^0 14'$	—	—	—					—	—	—
		1,5183	1,5225	—	$\underset{-}{a}b$ (001) = $42^0 56'$	$7^0 13'$	2,175	142,6	73,91	74,51	—
		—	—	—					—	—	—
$K_2Ni(SeO_4)_2 . 6H_2O$.	0,7454:1:0,5060 $\beta = 104^0 53'$	—	1,5199	—					—	108,92	—
		1,5207	1,5248	1,5315	(001) $b\underset{+}{c}$ = $83^0 3'$	$72^0 56'$	2,539	209,5	109,09	109,94	111,35
		—	1,5339	—					—	111,85	—
$K_2Co(SeO_4)_2 . 6H_2O$.	0,7379:1:0,5056 $\beta = 104^0 10'$	—	1,5135	—					—	108,61	—
		1,5162	1,5195	1,5270	(001) $b\underset{+}{c}$ = $86^0 35'$	$63^0 52'$	2,514	211,5	109,18	109,98	111,46
		—	1,5356	—					—	113,38	—
$K_2Zn(SeO_4)_2 . 6H_2O$.	0,7441:1:0,5057 $\beta = 104^0 14'$	—	1,5115	—					—	108,44	—
		1,5148	1,5177	1,5252	(001) $b\underset{+}{c}$ = $88^0 19'$	$66^0 8'$	2,538	212,0	109,14	109,75	111,34
		—	1,5327	—					—	112,93	—
$K_2Mg(SeO_4)_2 . 6H_2O$.	0,7447:1:0,5014 $\beta = 104^0 16,5'$	—	1,4950	—					—	105,21	—
		1,4942	1,4970	1,5039	(001) $b\underset{+}{c}$ = $88^0 0'$	$40^0 22'$	2,336	212,8	105,17	105,76	107,23
		—	1,5120	—					—	108,95	—
$K_2Cu(SeO_4)_2 . 6H_2O$.	0,7489:1:0,5230 $\beta = 103^0 19'$	—	1,5096	—					—	108,19	—
		1,5203	1,5235	1,5320	$\underset{-}{a}b$ (001) = $2^0 26'$	$88^0 12'$	2,527	212,3	110,46	111 14	112,94
		—	1,5387	—					—	114,37	—
$(NH_4)_2Ni(SeO_4)_2 . 6H_2O$	0,7378:1:0,5042 $\beta = 106^0 19'$	—	1,5291	—					—	116,14	—
		1,5334	1,5372	1,5441	(001) $b\underset{+}{c}$ = $73^0 6'$	$88^0 14'$	2,228	219,7	117,08	117,92	119,43
		—	1,5466	—					—	119,98	—

Optisch zweiaxige, monokline Krystalle (Fortsetzung).

Zusammensetzung	Axenverhältniss	Brechungscoëfficienten C	Brechungscoëfficienten D	Brechungscoëfficienten F	Orientirung	2 V_D	Spec. Gew.	Mol.-Vol.	Refractionsäquivalente C	Refractionsäquivalente D	Refractionsäquivalente F
$(NH_4)_2Co(SeO_4)_2 . 6H_2O$	0,7414 : 1 : 0,5037 $\beta = 106^0\ 57'$	—	1,5246	—					—	116,05	—
		1,5280	1,5311	1,5392	(001) $\mathfrak{b}\,\mathfrak{c} = 76^0\ 18'$ +	$82^0\ 1'$	2,212	221,3	116,85	117,53	119,33
		—	1,5396	—					—	119,41	—
$(NH_4)Mg_2(SeO_4)_2 . 6H_2O$	0,7414 : 1 : 0,4968 $\beta = 106^0\ 37'$	—	1,5056	—					—	113,0	—
		1,5046	1,5075	1,5146	(001) $\mathfrak{b}\,\mathfrak{c} = 72^0\ 53'$ +	$53^0\ 44'$	2,035	223,5	112,78	113,43	115,01
		—	1,5150	—					—	115,10	—
$(NH_4)_2Zn(SeO_4)_2 . 6H_2O$	0,7416 : 1 : 0,5062 $\beta = 106^0\ 11'$	—	1,5233	—					—	117,85	—
		1,5259	1,5292	1,5366	(001) $\mathfrak{b}\,\mathfrak{c} = 76^0\ 56'$ +	$81^0\ 22'$	2,200	225,5	118,43	119,20	120,84
		—	1,5372	—					—	120,98	—
$(NH_4)_2Fe(SeO_4)_2 . 6H_2O$	0,7405 : 1 : 0,5012 $\beta = 106^0\ 13'$	1,5177	1,5201	1,5263					116,69	117,23	118,65
		1,5226	1,5260	1,5334	(001) $\mathfrak{b}\,\mathfrak{c} = 80^0\ 37'$ +	$76^0\ 48'$	2,160	225,4	117,80	118,56	120,23
		1,5339	1,5356	1,5436					120,34	120,72	122,53
$(NH_4)_2Cu(SeO_4)_2 . 6H_2O$	0,7488 : 1 : 0,5126 $\beta = 105^0\ 32,5'$	—	1,5213	—					—	115,99	—
		1,5371	1,5355	1,5437	$\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}$ (001) $= 3^0\ 12'$ −	$55^0\ 24'$	2,221	222,5	118,31	119,15	120,97
		—	1,5395	—					—	120,04	—
$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$	0,7376 : 1 : 0,4891 $\beta = 107^0\ 6'$	1,4698	1,4717	1,4774					98,33	98,73	99,92
		1,4707	1,4728	1,4787	(001) $\mathfrak{b}\,\mathfrak{c} = 78^0\ 49'$ +	$50^0\ 40'$	1,720	209,3	98,52	98,96	100,16
		1,4751	1,4791	1,4837					99,44	100,30	101,24
$K_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$ . .	0,7420 : 1 : 0,5005 $\beta = 104^0\ 55'$	1,4582	1,4602	1,4649					91,05	91,44	92,38
		1,4610	1,4633	1,4682	(001) $\mathfrak{b}\,\mathfrak{c} = 89^0\ 30'$ +	$48^0\ 1'$	2,024	198,7	91,60	92,06	93,03
		1,4743	1,4768	1,4827					94,24	94,74	95,91
$K_2Fe(SO_4)_2 . 6H_2O$ . .	0,7512 : 1 : 0,5111 $\beta = 104^0\ 16'$	1,4751	1,4775	1,4833					94,38	94,74	95,87
		1,4806	1,4832	1,4890	(001) $\mathfrak{b}\,\mathfrak{c} = 86^0\ 16'$ +	$67^0\ 18'$	2,189	198,4	95,35	95,87	97,02
		1,4947	1,4973	1,5041					98,15	98,67	100,01

Wenn die Herren Topsöe und Christiansen auf Grund ihrer Untersuchungen einen sicheren Zusammenhang zwischen krystallographischen und optischen Constanten nicht ableiten wollen, machen sie doch auf einige der angeführten Reihen aufmerksam, in welchen die Uebereinstimmung im optischen Verhalten nicht als zufällig angesehen werden kann. Vergleicht man in der That die Verbindungen $A_2M(XO_4)_2 . 6H_2O$, wo $A = K$ oder NH_4, M die bivalenten Elemente der Magnesiumreihe und $X = S$ oder Se bedeutet (vergl. S. 137, 144 u. 145), so muss die nahe Uebereinstimmung der optischen und geometrischen Eigenschaften all dieser Verbindungen, bis auf diejenigen des entfernter stehenden Kupfers auffallen. Ferner ist bemerkenswerth die Aenderung, welche in Folge des Ersatzes von K durch NH_4 in den Eigenschaften der Salze stattfindet. Man hat nämlich als Durchschnitt für

$K_2M(SO_4)_2 . 6H_2O$ . . .	(001).(100)	$= 74^0\ 35'$,	Orientirungsw.	$= 84^0\ 34'$ bis $89^0\ 30'$
$(NH_4)_2M(SO_4)_2 . 6H_2O$.	„ „	$= 73^0\ 4'$,	„	$= 79^0\ 0'$ „ $82^0\ 55'$
$K_2M(SeO_4)_2 . 6H_2O$ . .	„ „	$= 75^0\ 49'$,	„	$= 83^0\ 3'$ „ $88^0\ 19'$
$(NH_4)_2M(SeO_4)_2 . 6H_2O$.	„ „	$= 73^0\ 48'$,	„	$= 72^0\ 53'$ „ $76^0\ 56'$

Die Werthe für die NH_4-Salze sind durchgehend geringer als für die K-Verbindungen, aber ebenso lassen sich bei den Reihen charakteristische Merkmale erkennen, je nach dem Säurebildner.

Auf die optischen Beziehungen der K- und NH_4-Salze haben schon Grailich und Herr von Lang (vergl. S. 138) hingewiesen und der letztere dieser Forscher[1]) hat sie später noch eingehender erörtert, indem er die Salze einiger weiteren einwerthigen Elemente zum Vergleich heranzog. Für die optische Orientirung der nachstehenden geometrisch isomorphen Verbindungen $\overset{I}{R}_2XO_4$ ergab sich ihm folgendes Schema[2]):

	SO_4	SeO_4	TeO_4	CrO_4
K_2	$\mathfrak{b\,a\,c}$	($\mathfrak{b\,a\,c}$)	$\mathfrak{b\,a}\underset{+}{\mathfrak{c}}$	$\mathfrak{b}\underset{-}{\mathfrak{a}}\mathfrak{c}$
Tl_2	$\mathfrak{c\,a}\overset{+}{\mathfrak{b}}$	$\mathfrak{c}\underset{-}{\mathfrak{a}}\overset{+}{\mathfrak{b}}$	„	„
Rb_2	$\overset{+}{\underset{-}{\mathfrak{a}}}\mathfrak{c\,b}$	„	„	„
Cs_2	$\mathfrak{c\,b}\underset{-}{\mathfrak{a}}$	„	„	„
$(NH_4)_2$	$\underset{+}{\mathfrak{c}}\mathfrak{b\,a}$	$\mathfrak{c\,b}\underset{-}{\mathfrak{a}}$	„	$\underset{-}{„}$

Dagegen fand er für die Salze $H\overset{I}{R}C_4H_4O_6$, wo $\overset{I}{R} = K$, NH_4, Rb, Cs, Tl die gleiche Orientirung, und zwar $\mathfrak{c}\underset{-}{\mathfrak{a}}\mathfrak{b}$, und zog aus diesen Thatsachen wiederum den Schluss: „Der Unterschied in dem optischen Verhalten dieser zwei Reihen dürfte wohl damit zusammenhängen, dass bei den weinsauren Salzen ihrem gemeinsamen Bestandtheile $(C_4H_5O_6)$ das Aequivalentgewicht 149 zukommt, während bei den entsprechenden Sulfaten der gemeinsame Antheil nur das Gewicht 96 hat“ [3]). Neben dem merklich abweichenden Verhalten der Kupferverbindungen von dem analogen der Metalle der Magnesiumreihe, welches sich auch bei denjenigen

---

[1]) Sitzungsb. Akad. Wien 1867, **55**, Abth. 2, 408. — [2]) Das eingeklammerte Symbol für K_2SeO_4 ist einer späteren Arbeit entnommen. Vergl. die Tabelle S. 142. — [3]) Die Molekularzahlen sind nicht die bei Herrn von Lang angeführten, sondern entsprechen den jetzt angenommenen Formeln.

von der Formel $\overset{\text{II}}{\mathrm{R}}SiFl_6 . 6 H_2O$ wiederfindet, stellen die Herren Topsöe und Christiansen ein ebenfalls abweichendes optisches Verhalten der Bleiverbindungen gegenüber den ihnen geometrisch isomorphen des Calciums und Strontiums fest und vermuthen für Beryllium- und Cadmiumsalze Aehnliches. Bezüglich der Refractionsäquivalente kommen sie zum Ergebniss, dass deren Mittelwerthe (d. h. die Mittel aus den zwei bezw. drei Refractionsäquivalenten der doppelbrechenden Körper) „nicht wesentlich von der Krystallform abhängen, sondern einigermaassen mit den Werthen übereinstimmen, welche für Stoffe in Auflösung abgeleitet worden sind". Nimmt man die Differenzen zwischen den Refractionsäquivalenten je zweier isomorphen Verbindungen, deren Unterschied lediglich in dem Ersatz eines Elementes durch ein es isomorph vertretendes besteht, und dividirt sie durch die Anzahl der Atome dieser Elemente, so bekommt man vergleichbare Differenzen, bezogen auf je ein Atom. Die so abgeleiteten Werthe sind für je ein Elementenpaar nahezu dieselben, ohne Unterschied aus welchen zwei isomorphen Verbindungen der betreffenden Elemente man sie auch gewinnen möge. So liefert

(As) — (P) = 6,29 bis 6,87; im Mittel 6,58;
(Se) — (S) = 6,93; 7,45; 6,72; 7,15; 6,88; im Mittel 7,03.

Auf eine andere Beziehung zwischen optischem Verhalten und der chemischen Natur isomorpher Körper machte Herr Ch. Soret[1]) aufmerksam. In der Reihe der Alaune, von denen er 25 auf ihr specifisches Gewicht, ihre Brechungsexponenten für acht Farben des Spectrums, also auch auf ihre Dispersion hin erforschte, zeigte sich eine auffallende Abhängigkeit des Brechungsexponenten von dem Molekulargewicht. Dieselbe äussert sich in einer Wiederholung vollkommen analoger Verhältnisse in jeder der Gruppen mit einem gemeinsamen dreiwerthigen Elemente, also einer Art Periodicität, welche besonders deutlich hervortritt, wenn die Molekulargewichte als Abscissen, die Brechungsexponenten für eine und dieselbe Wellenlänge als Ordinaten aufgetragen werden. Diese Analogieen sind hier sowohl tabellarisch für die Linien *D* und *F*, als auch graphisch für die Linie *D* dargestellt (vergl. Fig. 1, a. f. S.).

Zur Erläuterung der Tabelle sei erwähnt, dass die Brechungsexponenten Mittel aus mehreren Einzelbeobachtungen darstellen. Zur Beurtheilung der Dispersion sind die Differenzen der Brechungsexponenten für die Linien *G* und *a* beigefügt. Während die Brechungsexponenten für die Mehrzahl der Glieder in einer und derselben Gruppe (mit demselben dreiwerthigen Element) innerhalb ziemlich enger Grenzen schwanken, weichen die Werthe für das einzige Na-Salz merklich nach unten und für sämmtliche Thallium-Verbindungen recht erheblich nach oben ab. Für die letzteren Salze ist auch die Dispersion, die bei den anderen innerhalb jeder der Reihen nicht sehr variirt, viel bedeutender.

In der Figur ist der für jeden einzelnen Alaun durch sein Molekulargewicht und seinen Brechungsexponenten bestimmte Punkt im Coordinaten-

[1]) Arch. sc. phys. nat. Genève 1884 [3], **12**, 553; 1885, **13**, 5; 1885, **14**, 96; 1888, **20**, 517; 1889, **21**, 89 (Ch. Soret und L. Duparc). Vergl. auch Compt. rend. 1884, **99**, 867 und 1885, **101**, 156, ferner die Besprechung von Herrn Gladstone, Phil. Mag. 1885 [5], **20**, 162.

Fig. 1.

Alaune.

Brechungsexponenten

Molekulargewichte

system eingetragen und entweder mit einer ausgezogenen oder punktirten Geraden mit dem benachbarten Punkte in derselben Reihe eines dreiwerthigen Elementes verbunden, je nachdem, ob diese Punkte der Beobachtung entsprechen oder hypothetisch sind. Im ersteren Falle sind diese Punkte mit dem chemischen Symbol des einwerthigen Elementes bezw. des einwerthigen Radicals überschrieben. Die Geraden haben vor den willkürlichen Curven von Herrn Soret (Arch. sc. phys. nat. 1884 [3], **12**, Taf. III) den Vorzug, dass sie theoretisch die Richtungen darstellen, die sich aus den Molekulargewichten und Brechungsexponenten der intermediären isomorphen Mischungen ergeben würden. (Vergl. hierüber weiter unter „Physikalische Eigenschaften isomorpher Mischungen".) Anfangs- und Endpunkt der die Verhältnisse einer Gruppe mit einem gemeinsamen dreiwerthigen Element darstellenden Curve sind mit dem Symbol dieses Elementes versehen.

Substanz	Mol.-Gew.	Brechungsexponenten		Dispersion
		D	*F*	*G — a*
$Am_2\,Al_2\,(S\,O_4)_4 \,.\, 24\,H_2O$.	906,8	1,45939	1,46481	0,01414
Na_2 „ „ . .	916,8	1,43884	1,44412	0,01412
$(NH_3CH_3)_2$ „ „ . .	934,8	1,45410	1,45941	0,01350
K_2 „ „ . .	949,0	1,45631	1,46174	0,01389
Rb_2 „ „ . .	1041,2	1,45660	1,46192	0,01386
Cs_2 „ „ . .	1136,8	1,45856	1,46386	0,01384
Tl_2 „ „ . .	1278,8	1,49748	1,50463	0,01850
$Am_2\,In_2\,(S\,O_4)_4 \,.\, 24\,H_2O$.	1078,8	1,46636	1,47234	0,01557
Rb_2 „ „ . .	1212,2	1,46381	1,46955	0,01460
Cs_2 „ „ . .	1308,8	1,46522	1,47105	0,01471
$Am_2\,Ga_2\,(S\,O_4)_4 \,.\, 24\,H_2O$.	991,8	1,46835	1,47412	0,01474
K_2 „ „ . .	1034,0	1,46528	1,47093	0,01430
Rb_2 „ „ . .	1126,2	1,46579	1,47126	0,01429
Cs_2 „ „ . .	1221,8	1,46495	1,47034	0,01434
Tl_2 „ „ . .	1363,8	1,50665	1,51387	0,01895
$Am_2\,Cr_2\,(S\,O_4)_4 \,.\, 24\,H_2O$.	958,6	1,48418	1,49040	0,01683
K_2 „ „ . .	1000,8	1,48137	1,48753	0,01667
Rb_2 „ „ . .	1093,6	1,48151	1,48775	0,01663
Cs_2 „ „ . .	1188,6	1,48100	1,48723	0,01653
Tl_2 „ „ . .	1330,6	1,52280	1,53082	0,02216
$Am_2\,Fe_2\,(S\,O_4)_4 \,.\, 24\,H_2O$.	964,0	1,48482	1,49286	0,02053
K_2 „ „ . .	1006,2	1,48169	1,48939	0,02066
Rb_2 „ „ . .	1098,4	1,48234	1,49003	0,02000
Cs_2 „ „ . .	1194,0	1,48378	1,49136	0,02013
Tl_2 „ „ . .	1336,0	1,52365	1,53284	0,02433

Vergleicht man die Brechungsexponenten (für die Linie *D*) der Alaune jeder der Reihen mit dem des zugehörigen Ammonium-Alauns, so ergeben sich Differenzen, welche bei den beststudirten Gliedern eine ziemlich befriedigende Constanz aufweisen.

	Al	In	Ga	Cr	Fe
Am — K	0,00308	—	0,00307	0,00281	0,00313
Am — Rb	0,00279	0,00255	0,00256	0,00267	0,00248
Am — Cs	0,00083	0,00114	0,00340	0,00308	0,00104
Am — Tl	— 0,03809	—	— 0,03830	— 0,03862	— 0,03883

Die grössten Unterschiede zeigen unter sich die auf Cs bezüglichen Werthe, während die Differenzen Am — Tl zwar von den anderen stark abweichen, unter sich aber recht gut stimmen.

Im Anschluss an die eben besprochene Arbeit hat Herr F. L. Perrot[1]) eine ähnliche Untersuchung veröffentlicht. Sie betrifft die Refraction und Dispersion bei einigen Doppelsalzen aus der Reihe $\overset{\text{I}}{R}_2 Zn(SO_4)_2 . 6 H_2O$ und giebt, da diese Körper monoklin krystallisiren, die drei Hauptbrechungsexponenten und zwar für die Linien *a*, *B*, *C*, *D*, *b*, *F* und *G*. Die Resultate sind wichtig genug, um auch hier ihren Hauptzügen nach wiedergegeben zu werden.

Substanz	Mol.-Gew.	Brechungsexponenten		Dispersion $G - a$	Doppelbrechung $(\gamma - \alpha)_D$
		D	*G*		
K-Salz	443	1,47749	1,48675	0,01325	0,01918
		1,48360	1,49365	0,01426	
		1,49667	1,50728	0,01524	
Rb-Salz	535	1,48326	1,49191	0,01241	0,01429
		1,48822	1,49930	0,01484	
		1,49755	1,50772	—	
Am-Salz	401	1,48897	1,49874	0,01337	0,01061
		1,49342	1,50411	0,01526	
		1,49958	1,51035	0,01467	
Cs-Salz	631	1,50203	1,51263	0,01418	0,00749
		1,50495	1,51487	0,01409	
		1,50954	1,52031	0,01514	
Tl-Salz	773	1,59341	1,6125	0,0260	0,02370
		1,60941	1,62040 (F)	—	
		1,61711	1,62909 (F)	—	

[1]) Arch. sc. phys. nat. 1891 [3], **25**, 26 ff. und Compt. rend. 1890, **111**, 967.

Aus vorstehenden Zahlen ist ersichtlich:

1. dass mit zunehmender Brechbarkeit eine Abnahme der Doppelbrechung stattfindet; als Ausnahme verhält sich das Thalliumsalz;
2. dass Molekulargewicht und Brechbarkeit gleichsinnig wachsen; Ausnahme — Ammoniumsalz.

Die letzten Beziehungen graphisch dargestellt geben ein Bild, welches demjenigen bei den Alaunen sehr ähnlich ist, wo ja auch die Am-Verbindungen einen höheren Brechungsexponenten aufweisen, als die K-Salze, und wo die Tl-Verbindungen so sehr durch Grösse der Brechungsexponenten wie der Molekulargewichte von allen übrigen abweichen. Die drei Curven, welche die drei Brechungsexponenten der hier angeführten Zn-Salze liefern, sind einander sehr ähnlich und bilden, wie die der Alaune, einen Knick vom Am- gegen das K-Salz nach unten.

Bekanntlich sind die optischen Eigenschaften der Krystalle mit der Temperatur veränderlich. Dieses Verhalten ist bei vielen Substanzen, jedoch verhältnissmässig bei wenigen isomorphen studirt worden. Namentlich ist es zweckmässig, die Aenderung der Brechbarkeit und der Doppelbrechung oder auch der Grösse des Winkels der optischen Axen zu beobachten. Die Aenderung der Brechungscoëfficienten mit der Temperatur ist bisher an einer einzigen, aus drei Gliedern bestehenden Gruppe isomorpher Minerale, $BaSO_4$, $SrSO_4$ und $PbSO_4$, untersucht worden [1]), während uns über die Aenderung der Grösse des Axenwinkels namentlich die Forschungen des Herrn Des Cloizeaux [2]) wichtige Aufklärungen gaben.

Die Untersuchung der drei eben erwähnten Sulfate, welche ausser ihrer übereinstimmenden Form noch analoge Spaltbarkeit nach {001} und {110} und dieselbe optische Orientirung $\underset{+}{\mathfrak{a}}\mathfrak{b}\mathfrak{c}$ besitzen, zeigen bei steigender Temperatur — die Beobachtungen wurden für das Intervall 20 bis 200° C. angestellt — eine fortwährende, aber nicht proportionale Abnahme aller drei Brechungscoëfficienten, wobei sie in allen drei Mineralen für den grössten, γ, am stärksten, für den mittleren, β, am geringsten ist, so dass die Differenz $(\gamma - \beta)$ abnimmt, dagegen $(\beta - \alpha)$ wächst. Hiermit hört auch das gleiche Verhalten auf, denn während bei $PbSO_4$ mit steigender Temperatur sich eine deutliche Zunahme der Dispersion, in Folge der stärkeren Abnahme der Brechbarkeit der rothen als der violetten Strahlen, wahrnehmen lässt, ist dies bei den anderen zwei Verbindungen nicht durchgängig nachweisbar, ja bei dem kleinsten Brechungscoëfficienten von $SrSO_4$ genau das entgegengesetzte Verhalten beobachtet worden [3]). Ferner stimmen die drei Minerale überein in der Zunahme

[1]) Arzruni, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 165. — [2]) Nouv. rech. s. les propr. opt. des cristaux. Mém. prés. par divers savants à l'Acad. des sc. 1867, **18**, 512 bis 732. — [3]) Herr Liebisch, welcher auf S. 540 seiner „Physikalischen Krystallographie", Leipzig 1891 die Ergebnisse meiner Arbeit wiedergiebt, bemerkt dazu: „Die Angaben über unregelmässige Aenderungen der Dispersion scheinen auf Beobachtungsfehlern zu beruhen." Mir geht für diesen, ohne Begründung vorgebrachten Vorwurf das Verständniss ab. Ich ging nicht von dem Vorsatze aus auf Grund weniger Beobachtungen Gesetze abzuleiten, sondern Thatsachen zu verzeichnen, und glaube, dass man sich nicht vorsichtiger ausdrücken kann, als l. c. S. 190 geschehen ist. Meine Beobachtungen am Anglesit stehen allerdings im Widerspruch mit denjenigen des Herrn G. Müller, welcher in seiner

sowohl des scheinbaren als auch des wahren Winkels der optischen Axen mit steigender Temperatur. Es ist:

	$BaSO_4$	$SrSO_4$	$PbSO_4$
$2V_D$ bei $t = 20^0$ C. . .	37^0 28′	51^0 12′	75^0 24′
„ „ $t = 200^0$ C. . .	44^0 18′	58^0 35′	89^0 17′

Bei den isomorphen Mineralen $\overset{II}{R}CO_3$ (R = Ca, Sr, Ba, Pb) fand Herr Des Cloizeaux nicht durchweg übereinstimmende Orientirung und Dispersion der Axen: in drei Fällen Abnahme des Winkels der optischen Axen mit steigender Temperatur, im vierten hingegen Zunahme. $2E_\varrho$ bedeutet: scheinbarer Winkel der optischen Axen in Luft für rothes Licht.

	$CaCO_3$		$SrCO_3$		$BaCO_3$		$PbCO_3$	
Orientirung . . .	$b\underline{c}a$		$b\underline{c}a$		$c\underline{b}a$		$c\underline{b}a$	
Dispersion	$\varrho < v$		$\varrho < v$		$\varrho > v$		$\varrho > v$	
	t^0 C.	$2E_\varrho$	t^0 C.	$2E_\varrho$	t^0 C.	$2E_\varrho$	t^0 C.	$2E_\varrho$
	$6,6^0$	30^0 40′	$21,5^0$	11^0 45′	$17,0^0$	26^0 30′	$12,0^0$	18^0 22′
	$95,5^0$	30^0 24′	$95,5^0$	11^0 32′	$95,5^0$	26^0 30′	$95,5^0$	22^0 2′
	$121,0^0$	30^0 10′	$121,0^0$	11^0 22′	$121,0^0$	26^0 24′		
	$170,8^0$	29^0 59′						

Die über die thermischen Eigenschaften der krystallisirten Körper, d. h. ihre Wärmeleitung und Ausdehnung durch die Wärme vorliegenden Beobachtungen sind, bis auf die von Herrn von Lang [1]) veröffentlichten, ohne Berücksichtigung der Isomorphie angestellt worden. Es lassen sich indessen doch einige Beziehungen ableiten. Herr Ed. Jannettaz [2]) hat

sorgfältigen Arbeit „Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Brechung des Lichtes in einigen Glassorten, im Kalkspath und Bergkrystall" (Publ. d. Astrophys. Observat. zu Potsdam 1885, **4**, 151) Zunahme der Dispersion nur bei Zunahme der Brechungsexponenten (Glas und vielleicht Kalkspath), hingegen nicht sichere aber anscheinende Abnahme der Dispersion mit einer solchen bei den Brechungsexponenten (Quarz) ermittelte. Man darf aber nicht übersehen, dass der letztgenannte Forscher seine Beobachtungen nur innerhalb des kleinen Temperaturintervalles von 14^0 C. (von 12 bis 26^0) angestellt hat, und nicht vergessen, dass die Zahl der nach dieser Richtung hin untersuchten krystallisirten Körper ausserordentlich gering ist. — In einer beachtenswerthen und sehr sorgfältigen Arbeit über die Aenderung der optischen Eigenschaften der Krystalle mit der Temperatur hat Herr A. Offret (Bull. soc. franç. de Minér. 1890, **13**, 405 bis 697) nur bei zwei Substanzen, dem Baryt und dem Aragonit eine Abnahme der Brechungsexponenten mit steigender Temperatur beobachtet; in acht anderen Fällen (Beryll, Phenakit, Calcit, Cordierit, Topas von Minas Geraes und Schneckenstein, Sanidin und Oligoklas) hingegen „anomale" Zunahme festgestellt. Die Dispersion nahm in allen Fällen mit steigender Temperatur zu. — [1]) Wien. Akad. Sitzungsb. 1866, **54**, Abth. 2, 163, namentlich aber 166 u. 175. — [2]) Ann. chim. phys. 1873 [4], **29**, 5 bis 82; vorher Compt. rend. 1872, **75**, 1501. Bull. soc. géol. de France 1877 [3], **5**, 410.

eine ansehnliche Anzahl verschiedener Minerale auf ihre Wärmeleitungsfähigkeit untersucht und dabei erkannt, dass die auf Krystallebenen entstehenden isothermischen Curven, welche bekanntlich bei doppelbrechenden Krystallen stets Ellipsen sind und demnach eine Maximum- und eine Minimumaxe besitzen, eine Beziehung zu den Cohäsionsverhältnissen der Krystalle zeigen. Mit Ausnahme von drei Körpern (Calcit, Beryll und Orthoklas) fand er stets das Maximum der Wärmeleitung mit der Spur der Spaltungsebene zusammenfallend, während das zu dieser Ebene senkrecht stehende Cohäsionsminimum zugleich Richtung des Minimums der Wärmeleitung darstellt. Besitzt ein Krystall mehr als eine Spaltrichtung und schneiden sich diese schiefwinkelig, so entspricht die Halbirende des spitzen Winkels dem Maximum der Leitungsfähigkeit. „Les clivages les plus faciles ou leurs résultantes sont parallèles aux axes les plus grands de conductibilité thérmique, et inversement, même dans les cas de trois clivages“ (l. c. p. 71)[1]. Die drei erwähnten Ausnahmen verhalten sich aber auch in Bezug auf ihre Ausdehnung durch die Wärme allen übrigen Körpern entgegengesetzt, indem sie bei steigender Temperatur mindestens in einer Richtung eine negative Ausdehnung erleiden, d. h. sich zusammenziehen. Unter den isomorphen Körpern müssen danach diejenigen eine analoge Leitungsfähigkeit aufweisen, welche gleiche Spaltbarkeit besitzen, bezw. deren Cohäsionsminima nicht nur entsprechende Lagen einnehmen, sondern auch (im Falle mehrerer ungleichwerthiger Spaltbarkeiten) ihrer Qualität nach analog sind.

Drückt man die Leitungsfähigkeit durch das Grössenverhältniss der Halbaxen der in den Hauptschnitten gelegenen thermischen Ellipsen aus, setzt bei den optisch-einaxigen Krystallen die Leitungsfähigkeit in der Richtung der Axe der Isotropie = 1 und bezeichnet nach Herrn v. Lang's Vorgang, analog wie bei der Wellenfläche des ausserordentlichen Strahles, diejenigen Körper als thermisch positiv ($\underset{+}{\tau}$), bei denen das Wärmeleitungsellipsoïd verlängert, und als thermisch negativ ($\underset{-}{\tau}$) diejenigen, bei denen es abgeplattet ist, bezieht man endlich bei optisch-zweiaxigen Krystallen des rhombischen Systems die Grösse der thermischen Ellipsenhalbaxen auf die der krystallographischen Axe c parallele Richtung als Einheit, so lassen sich die wenigen vorhandenen Beobachtungen über die Wärmeleitung bei isomorphen Körpern wie folgt zusammenstellen:

[1]) Zu diesem Satze des Herrn Jannettaz bemerkt Herr Liebisch (Physik. Krystallogr. 1891, S. 148, Anm.): „Dem von Jannettaz aufgestellten Theorem über den Zusammenhang von Wärmeleitung und Spaltbarkeit in Krystallen widerspricht vor Allem die Thatsache, dass die Wärmeleitungsfähigkeit andere Symmetrieeigenschaften besitzt als die Cohäsionseigenschaften.“ Letzteres ist gewiss richtig, aber darum braucht der Zusammenhang noch nicht kurzweg geleugnet zu werden, wenn es auch für denselben vorläufig an einer Erklärung fehlt. Denn auch Herrn Jannettaz' Folgerungen ergeben sich aus Thatsachen. Als Gegenstück dafür könnte der Zusammenhang der geometrischen und optischen Eigenschaften der Krystalle angeführt werden, welchen Niemand bestreiten kann, obwohl Jedermann weiss, dass diese zwei Klassen von Eigenschaften Symmetrieverhältnissen verschiedenen Grades folgen. Vergl. auch Jannettaz, Bull. soc. minér. de Fr. 1879, **2**, 104 und Compt. rend. 1892, **114**, 1352.

Name und Zusammensetzung	Krystall-System	Spaltbarkeit	Verhältniss der therm. Axen	Opt. Char.
TiO_2, Rutil	tetragonal	(110), (100)	0,8 $\underset{+}{\tau}$	+
SnO_2, Kassiterit . . .	„	(110), (100)	0,79 $\underset{+}{\tau}$	+
$(Zr, Si)O_2$ Zirkon	„	(100)	0,9 $\underset{+}{\tau}$	+
KH_2PO_4	tetragonal	—	1,20 $\underset{-}{\tau}$	—
$NH_4 \cdot H_2PO_4$	„	—	1,14 $\underset{-}{\tau}$	—
KH_2AsO_4	„	—	1,14 $\underset{-}{\tau}$	—
$NH_4 . H_2AsO_4$	„	—	1,19 $\underset{-}{\tau}$	—
Fe_2O_3, Hämatit	hexagonal	(0001), (10$\bar{1}$1)	1,1 $\underset{-}{\tau}$	?
Al_2O_3, Korund	„	(10$\bar{1}$1), (0001)	0,9 $\underset{+}{\tau}$	+
$CaCO_3$, Calcit . . .	hexagonal	(10$\bar{1}$1)	0,913 $\underset{+}{\tau}$	—
$CaMg(CO_3)_2$, Dolomit . .	„	(10$\bar{1}$1)	1,05 $\underset{-}{\tau}$	—
$MgCO_3$, Magnesit . .	„	(10$\bar{1}$1)	1,07 $\underset{-}{\tau}$	—
$FeMg(CO_3)_2$, Mesitin . .	„	(10$\bar{1}$1)	1,06 $\underset{-}{\tau}$	—
$FeCO_3$, Siderit . . .	„	(10$\bar{1}$1)	1,09 $\underset{-}{\tau}$	—
K_4CdCl_6	hexagonal	(10$\bar{1}$1)	0,94 $\underset{+}{\tau}$	+
$(NH_4)_4CdCl_6$	„	?	? $\underset{+}{\tau}$	+
$CaS_2O_6 . 4H_2O$	hexagonal	—	— $\underset{+}{\tau}$	—
$PbS_2O_6 . 4H_2O$	„	—	— $\underset{-}{\tau}$	+
$Ca_5(Fl, Cl)(PO_4)_3$, Apatit . .	hexagonal	(10$\bar{1}$0)	0,963 $\underset{+}{\tau}$	—
$Pb_5Cl(PO_4)_3$, Pyromorphit .	„	(10$\bar{1}$0)	0,973 $\underset{+}{\tau}$	—
$BaSO_4$, Baryt	rhombisch	(001), (110), (010)	1,064 : 1,026 : 1	
$SrSO_4$, Cölestin	„	(001), (110)	1,037 : 1,083 : 1	
$PbSO_4$, Anglesit	„	(001), (110)	1,12 : 1,14 : 1	

Beim Vergleich der isomorphen Körper hinsichtlich ihrer Ausdehnung durch die Wärme fehlt es an einem geeigneten Maassstabe. Die Ausdehnungscoëfficienten sind so kleine Grössen, dass es schwer fällt, die Höhe der für isomorphe Körper noch zulässigen Unterschiede festzustellen. Bei Körpern, welche nach verschiedenen Richtungen eine verschiedene Ausdehnbarkeit zeigen, kann wenigstens der relative Werth derselben in den einander entsprechenden Richtungen der zu vergleichenden Körper in Betracht gezogen und danach ein ähnliches oder abweichendes Verhalten derselben beurtheilt werden. Die meisten und unzweifelhaft genauesten Bestimmungen der Ausdehnungscoëfficienten verdanken wir

Herrn Fizeau[1]). Ausserdem hat auch Fr. Pfaff eine Reihe von Beobachtungen ausgeführt[2]). Letzterer Forscher ist zum Ergebniss gelangt, dass „isomorphe Körper sich nicht gleich ausdehnen“ und erinnerte an die Thatsache, dass sie sich „manchmal auch optisch ungleich zeigen“. Im Nachstehenden sind die Beobachtungen beider Forscher, sofern sie isomorphe Verbindungen betreffen, zusammengestellt. Die Zahlen des Herrn Fizeau (Tabelle I) geben die linearen Ausdehnungscoëfficienten bezw. Zunahme der Längeneinheit für 1° C. bei der mittleren Temperatur von 40° (Rubrik $\alpha_{\Theta = 40^0}$), und die Variation des Coëfficienten bei Zunahme der mittleren Temperatur um 1° C. $\left(\text{Rubrik } \frac{\Delta_\alpha}{\Delta_\Theta}\right)$. Mit α_a und α_c sind die Ausdehnungscoëfficienten senkrecht und parallel der Hauptaxe bei optisch einaxigen (hexagonalen und tetragonalen), mit α_a, α_b und α_c die auf die entsprechenden drei Axenrichtungen bezogenen bei rhombischen Krystallen bezeichnet. In der Tabelle nach Fr. Pfaff (Tabelle II) sind die Ausdehnungscoëfficienten für das Temperaturintervall 0° bis 100° angegeben und eingeklammert die entsprechenden, aus den Zahlen des Herrn Fizeau nach der Formel $A = (t' - t)\, \alpha_{\Theta = 40^0} + 10 \frac{\Delta_\alpha}{\Delta_\Theta}$ berechneten Werthe beigefügt. Die meist unvollkommene Uebereinstimmung der Zahlen dürfte auf die Verschiedenheit der beiden angewandten Methoden, von denen diejenige des Herrn Fizeau unzweifelhaft die feinere ist, zurückzuführen sein[3]).

[1]) Man findet die darauf bezüglichen Zahlen in dem jährlich erscheinenden „Annuaire publié par le bureau des longitudes“, so z. B. für 1890 auf p. 552 bis 556. — [2]) Pogg. Ann. 1859, **107**, 148 bis 154. — [3]) In dem „Handwörterb. f. Chem., herausgegeben von A. Ladenburg“, hat Herr Eilh. Wiedemann im Artikel „Isomorphie“ (l. c. 1887, **5**, 385 bis 405) auch diese Verhältnisse besprochen (S. 390), jedoch aus mir unbekannten Gründen den Bestimmungen Pfaff's den Vorzug gegeben. Bei einaxigen Krystallen nennt er „α_a und α_b die Ausdehnungscoëfficienten parallel der Haupt- und Nebenaxe“ vertauscht aber deren Werthe. Beim Kalkspath giebt er die negative Ausdehnung senkrecht zur Hauptaxe nicht an, obwohl man zur Erwartung berechtigt wäre, dass eine so wichtige Thatsache, zumal sie Mitscherlich zum Entdecker hat, gerade Herrn Eilh. Wiedemann nicht unbekannt bleiben würde. Herr A. Fock (Einl. i. d. chem. Krystallographie 1888, S. 67) ignorirt auch die Zahlen des Herrn Fizeau, verfällt in dieselben Fehler wie Herr Wiedemann, missversteht noch dazu die neue leidige Manier, Decimalbrüche zu schreiben (z. B. $0{,}0_3540$ für 0,000540) und giebt daher überall die Zahlen zehnmal zu klein an, abgesehen davon, dass dieselben noch durch Druckfehler entstellt sind. Was haben Zahlen in solchem Falle für einen Zweck? Höchstens können sie Unerfahrene irreführen.

Tabelle I.

Reguläre Krystalle.

Name und Zusammensetzung	$\alpha_\Theta = 40^0$	$\frac{\Delta_\alpha}{\Delta_\Theta}$
As_2O_3, Arsenit	0,00004126	6,79
Sb_2O_3, Senarmontit	0,00001963	0,57
$FeFe_2O_4$, Magnetit	0,00000846	2,89
$(Fe, Mn, Zn)Fe_2O_4$, Franklinit	0,00000806	0,94
$MgAl_2O_4$, Spinell	0,00000593	1,95
$(Mg, Fe)(Al, Fe)_2O_4$, Pleonast	0,00000603	1,97
$(Zn, Fe)(Al, Fe)_2O_4$, Gahnit	0,00000595	1,83
FeS_2, Pyrit	0,00000913	1,78
$CoAsS$, Kobaltin	0,00000919	1,70
$CoAs_2$, Smaltin	0,00000919	1,64
MnS_2, Hauerit	0,00001111	8,89
$NaCl$, Halit	0,00004039	4,49
KCl, Sylvin	0,00003803	5,15
NH_4Cl, Salmiak	0,00006255	29,75
KBr	0,00004201	9,78
KJ	0,00004265	16,76
$AgCl$	0,00003294	12,23

Tetragonale und hexagonale Krystalle.

Name u. Zusammensetzung	$\alpha_\Theta = 40$ α_a	$\frac{\Delta_\alpha}{\Delta_\Theta}$	$\alpha_\Theta = 40$ α_c	$\frac{\Delta_\alpha}{\Delta_\Theta}$
SnO_2, Kassiterit	0,00000321	0,76	0,00000392	1,19
TiO_2, Rutil	0,00000714	1,10	0,00000919	2,25
$(Zr, Si)O_2$, Zirkon	0,00000233	1,91	0,00000443	1,41
Bi, Wismuth	0,00001208	3,11	0,00001621	2,09
Sb, Antimon	0,00000882	1,34	0,00001692	— 0,94
Al_2O_3, Korund	0,00000543	2,25	0,00000619	2,05
Fe_2O_3, Hämatit	0,00000836	2,62	0,00000829	1,19
$MgCO_3$, Magnesit	0,00000599	2,43	0,00002130	3,39
$(Fe, Mg)CO_3$, „Sideroplesit“	0,00000605	1,73	0,00001918	2,55
$MgCa(CO_3)_2$, Dolomit	0,00000415	1,93	0,00002060	3,68
$CaCO_3$, Calcit	— 0,00000540	0,87	0,00002621	1,60

Tabelle II.

Tetragonale und hexagonale Krystalle.

Name u. Zusammensetzung	Lineare Ausdehnung 0° bis 100° C.	
	α_a	α_c
SnO_2, Kassiterit	0,0004526	0,0004860
	(0,0003286)	(0,0004039)
(Zr, Si)O_2, Zirkon	0,0011054	0,0006264
	(0,0002521)	(0,0004571)
$CaCO_3$, Calcit	— 0,0003105	0,0026261
	(— 0,0005313)	(0,0026370)
$FeCO_3$, Siderit	0,0005388	0,0016133

Rhombische Krystalle.

	α_a	α_b	α_c
$BaSO_4$, Baryt	0,0014311	0,0022519	0,0014904
$SrSO_4$, Cölestin	0,0019205	0,0018513	0,0014903

Wie man sieht, differiren die Ausdehnungscoëfficienten mancher isomorphen Körper, z. B. As_2O_3 und Sb_2O_3, sehr erheblich von einander. Bei anderen verhalten sich deren Werthe umgekehrt, z. B. für Korund ist $\alpha_a < \alpha_c$, für Hämatit $\alpha_a > \alpha_c$, für Baryt gilt das Schema: $\alpha_b > \alpha_c > \alpha_a$, während für den ihm isomorphen Cölestin $\alpha_a > \alpha_b > \alpha_c$. Für Zirkon stehen die Beobachtungen mit einander im Widerspruch: Herr Fizeau giebt $\alpha_a < \alpha_c$, Pfaff dagegen $\alpha_a > \alpha_c$. Die negative Ausdehnung des Calcits in den Richtungen normal zur Hauptaxe ist eine zu bekannte Thatsache, um besonders betont zu werden; hervorzuheben ist es aber, dass dieses Mineral in dieser Beziehung von den mit ihm isomorphen abweicht, was auch hinsichtlich der Wärmeleitungsfähigkeit gezeigt worden ist. Aus dem Gesagten folgt, dass, wenn zwei Körper bei einer gewissen Temperatur isomorph sind und ihre Ausdehnung eine gleichsinnige ist, ihre Isomorphie sich gleich oder nahezu gleich bleiben wird, dass umgekehrt, wenn die Ausdehnung einen entgegengesetzten Charakter hat, auch die geometrischen Eigenschaften sich von einander entfernen werden, allerdings niemals erheblich, da ja die Ausdehnungscoëfficienten durchgängig nur recht geringe Höhe erreichen.

Die magnetischen Eigenschaften der Krystalle, welche Faraday[1]), Plücker und Beer[2]), die Herren Knoblauch und Tyndall[3]), Grai-

[1]) Pogg. Ann. 1846, **69**, 289. — [2]) Pogg. Ann. 1847, **72**, 315 und 343; 1849, **78**, 421; 1850, **81**, 115; 1851, **82**, 42; 1852, **86**, 1. — [3]) Pogg. Ann. 1850, **79**, 233; 1850, **81**, 481.

lich und Herr V. von Lang[1]) studirt haben, sind nur von den letztgenannten beiden Forschern in Beziehung zur Isomorphie gebracht worden. Es zeigte sich eine Analogie der magnetischen Orientirung bei den Gliedern einer und derselben isomorphen Reihe, wiewohl nicht selten sich die eine Substanz paramagnetisch, die andere diamagnetisch verhält, was. allem Anscheine nach, von der Natur der sich an der Zusammensetzung betheiligenden Elemente abhängt. So stellten die Herren Knoblauch und Tyndall fest, dass, wenn ein in reinem Zustande diamagnetischer Calcit isomorphe Beimengungen von Eisen- oder Mangancarbonat enthält, sich eine Abnahme seines Diamagnetismus bemerkbar macht und er endlich, beim Vorherrschen dieser Metalle in der Mischung, paramagnetisch wird: „So wird diejenige Linie, welche in einem diamagnetischen Krystalle zwischen den Polen (des Elektromagneten) die äquatoriale Lage annimmt, mit desto grösserer Kraft in die axiale Stellung gedreht, je mehr die diamagnetischen Bestandtheile des Krystalls durch isomorphe magnetische ersetzt werden“ [2]). Grailich und Herr von Lang fanden, wie die eben genannten Autoren, dass zwischen den optischen und magnetischen Verhältnissen der Krystalle eine constante Beziehung nicht besteht, dagegen wohl eine solche zwischen den letzteren und den Cohäsionsverhältnissen: „so finden wir in Krystallen mit ausgezeichneter pinakoïdaler Spaltbarkeit überall die Normale auf die Spaltungsrichtung als die Richtung der kräftigsten magnetischen Action“ [3]). Betrachten wir die wenigen, in dieser Beziehung untersuchten isomorphen Reihen, so ergiebt sich in ihnen eine deutliche Uebereinstimmung. Grailich und Herr von Lang haben als Ausdruck für die magnetische Orientirung ein ähnliches Schema angewendet wie für die optische. Sie bezeichnen die grösste, mittlere und kleinste magnetische Wirkung mit $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$, so dass für optisch einaxige Krystalle $\mathfrak{a} > \mathfrak{c}$, für rhombische $\mathfrak{a} > \mathfrak{b} > \mathfrak{c}$ ist, und wenden diese Zeichen in der Reihenfolge der krystallographischen Axen a und c, bezw. a, b und c an. Es ist ausserdem noch nöthig, die paramagnetische oder diamagnetische Natur der Substanz selbst zum Ausdruck zu bringen, was durch ein π bezw. δ vor der Klammer erreicht werden kann. Es ist z. B. $\pi(\mathfrak{b}\mathfrak{c}\mathfrak{a})$ das Schema für einen paramagnetischen Krystall, in dessen krystallographischer Richtung c die grösste magnetische Wirkung zu Stande kommt, so dass diese Richtung eine axiale Lage annimmt. Ebenso wäre durch das Symbol $\delta(\mathfrak{a}\mathfrak{b}\mathfrak{c})$ ausgedrückt, dass die grösste Wirkung parallel der krystallographischen Axe a stattfindet, welche, da der Körper diamagnetisch ist, sich äquatorial richtet.

---

[1]) Wien. Akad. Sitzungsb. 1858, **32**, 43; **33**, 439. — [2]) Pogg. Ann. 1850, **81**, 490. — [3]) Wien. Akad. Sitzungsb. 1858, **33**, 440.

Hexagonale Krystalle.

Zusammensetzung und Name	Axenverhältniss	Magnetische Orientirung	Spaltbarkeit
$CaCO_3$, Calcit	$a : c = 1 : 0,8543$	δ (c a)	(10$\bar{1}$1)
$FeCO_3$, Siderit . . .	„ $= 1 : 0,8175$	π (c a)	(10$\bar{1}$1)

Rhombische Krystalle.

Zusammensetzung und Name	Axenverhältniss	Magnetische Orientirung	Spaltbarkeit
$MgCd_2Cl_6 . 12H_2O$ . .	$a:b:c = 0,9131 : 1 : 0,3040$	δ (a b c)	(010) undeutlich
$NiCd_2Cl_6 . 12H_2O$ . .	„ $= 0,9126 : 1 : 0,3431$	π (a b c)	„ „
$CoCd_2Cl_6 . 12H_2O$ . .	„ $= 0,9126 : 1 : 0,3431$	„	„ „
$(NH_4)_2SO_4$	„ $= 0,7310 : 1 : 0,5643$	δ (a c b)	(100)
K_2SO_4	„ $= 0,7464 : 1 : 0,5727$	„	„
K_2CrO_4	„ $= 0,7297 : 1 : 0,5695$	„	„
$MgSO_4 . 7H_2O$	„ $= 0,9901 : 1 : 0,5709$	δ (b c a)	(010)
$ZnSO_4 . 7H_2O$	„ $= 0,9804 : 1 : 0,5631$	„	„
$NiSO_4 . 7H_2O$	„ $= 0,9815 : 1 : 0,5656$	π (b c a)	„
$BaSO_4$, Baryt	„ $= 0,8152 : 1 : 1,3126$	δ (c b a)	(001)
$SrSO_4$, Cölestin . . .	„ $= 0,7789 : 1 : 1,2800$	„	„
$NH_4NaC_4H_4O_6 . 4H_2O$	„ $= 0,8233 : 1 : 0,4200$	δ (a c b)	
$KNaC_4H_4O_6 . 4H_2O$.	„ $= 0,8317 : 1 : 0,4296$	„	

Aus vorstehender Uebersicht tritt die analoge magnetische Orientirung isomorpher Körper deutlich hervor. Weniger bemerkbar macht sich aus derselben der Zusammenhang zwischen der Richtung grösster magnetischer Wirkung und derjenigen geringster Cohäsion. Derselbe ist aber auffallend bei anderen auf ihre magnetischen Eigenschaften untersuchten Krystallen, die hier nicht angeführt werden können, weil sie in keine isomorphe Gruppe einzureihen sind. Grailich und Herr von Lang heben als Ausnahme von der durch sie aufgefundenen Regel die Gruppe der rhombischen Vitriole hervor, bei welchen allerdings das Minimum der magnetischen Einwirkung mit dem Minimum der Cohäsion zusammenfällt.

Im Jahre 1852 hatte Herr Kenngott[1]) gesucht, Beziehungen zwischen der Härte und anderen Eigenschaften, namentlich dem specifischen Gewichte isomorpher Körper ausfindig zu machen. Er ging von der Voraussetzung aus, dass, wenn die Molekeln isomorpher Körper gleiche Volume einnehmen, das specifische Gewicht des einen dieser Körper sich berechnen lassen kann, sobald man das specifische Gewicht des anderen bezw. das Gewicht des gleichen Volums Wasser kennt. In der That ergiebt sich aber für manche Körper durch directe Bestimmung ein grösseres, für andere ein geringeres specifische Gewicht, als das so abgeleitete. Daraus folgt, dass die Molekulargewichte zweier zu vergleichenden Körper

[1]) Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 1852, 3, 104.

in festem Zustande durchaus nicht gleichen Räumen entsprechen. So ist z. B.:

	Molek.-Gew.	spec. Gew.
Fe_2O_3	160	5,2
Al_2O_3	103	4,1,

während letztere Zahl nach der obigen Voraussetzung 3,34 sein müsste. Das relativ höhere specifische Gewicht von Al_2O_3 weist also im Vergleich zu Fe_2O_3 auf eine grössere Zahl Molekel in einem gleichen Volum oder auf ein kleineres Volum bei gleicher Zahl von Molekeln hin, und lässt folglich eine grössere Härte voraussehen, was auch thatsächlich zutrifft. In der erwähnten Abhandlung sind viele Beispiele angeführt, aus welchen zu ersehen ist, dass, wenn das thatsächliche specifische Gewicht höher ist, als das aus demjenigen eines isomorphen Körpers abgeleitete (der Verfasser bezeichnet ersteres als „relatives specifisches Gewicht"), so ist auch seine Härte eine grössere und umgekehrt.

Anknüpfend an die eben erwähnte Arbeit hat Herr Schrauf festgestellt, dass „für Reihen isomorpher Substanzen die Härte dem specifischen (Molekular-)Volum umgekehrt proportional" sei[1]).

Pyrit, FeS_2	V = 24,0	H = 6,0 bis 6,5
Hauerit, MnS_2	„ = 34,2	„ = 4,0
Sphalerit, ZnS	„ = 24,0	„ = 3,5 „ 4,0
Alabandin, MnS . . .	„ = 21,8	„ = 3,5 „ 4,0
Korund, Al_2O_3	„ = 25,3	„ = 9,0
Hämatit, Fe_2O_3	„ = 30,6	„ = 5,5 „ 6,5
Diaspor, $H_2Al_2O_4$ . .	„ = 35,4	„ = 6,5 „ 7,0
Manganit, $H_2Mn_2O_4$.	„ = 40,7	„ = 4,0 „ 5,0
Aragonit, $CaCO_3$ . .	„ = 33,8	„ = 3,5 „ 4,0
Strontianit, $SrCO_3$ . .	„ = 40,9	„ = 3,5
Witherit, $BaCO_3$ . .	„ = 45,7	„ = 3,0 „ 3,5
Arsen	„ = 13,1	„ = 3,5
Antimon	„ = 18,0	„ = 3,0 „ 3,5
Wismuth	„ = 21,1	„ = 2,0 „ 2,5

Später hat sich Fr. Pfaff[2]) mit der Härte isomorpher Körper beschäftigt und hat zum Vergleich die „mittlere Härte" auf analogen Krystallflächen bestimmt. Mit Hülfe eines Bohrers erzeugte er, bei gleicher Belastung, ein genau gleich tiefes Bohrloch und wandte als Ausdruck für

[1]) Phys. Mineralogie 1868, 2, 69 und Pogg. Ann. 1868, 134, 422. Im Original ist das Wort „umgekehrt" ausgelassen, worauf auch schon Herr Ostwald (Lehrb. d. allg. Chem. 1885, 1, 681) hinwies. Unbegreiflicher Weise führt Herr Schrauf an der ersten der citirten Stellen als isomorph mit der Reihe des Sphalerits nicht nur den mit demselben keinesfalls isomorphen Galenit auf, sondern auch den hexagonalen Greenockit, CdS, und den ebenfalls hexagonalen Pyrrhothin, Fe_nS_{n+1}, welchem er dazu noch die falsche Formel FeS ertheilt. An zweiter citirten Stelle ist freilich nur von chemisch analog zusammengesetzten Verbindungen die Rede, aber unter „tesseralen" Substanzen figuriren trotzdem die beiden eben erwähnten hexagonalen Minerale. Herr Ostwald hat sich a. a. O. nicht die Mühe gegeben, auf diesen in die Augen springenden Fehler aufmerksam zu machen, sondern denselben einfach abgedruckt. — [2]) Das Mesosklerometer, ein Instrument zur Bestimmung der mittleren Härte der Krystallflächen. München. Akad. Sitzungsb. math.-phys. Cl. 1884, 255.

die mittlere Härte die ihr direct proportionale Zahl der Umdrehungen an, welche zur Erreichung des gleichen Resultates erforderlich waren. Als Einheit der mittleren Härte wurde die des Speckstein gewählt. Auf dieselbe bezogen zeigte:

	auf (0001)	auf (10$\bar{1}$1)	specif. Gew.
Calcit	3	8	2,7
Dolomit	23	33	2,9
Rhodochrosit	25	43	3,4
Siderit	32	53	3,8
	auf (010)	auf (001)	
Aragonit	30,5	55	2,9
Strontianit	—	14,6	3,7
Witherit	—	9	4,3
Cerussit	8,4	8,6	6,5
	auf (001)		
Baryt	5,7		4,5
Cölestin	10,2		4,0
	auf (111)	auf (100)	
Kaliumalaun	7	5,7	
Eisenalaun	6,9	5	
Ammoniakalaun	5	4	
	auf (0001)		
Unterschwefels. Calcium	5,3		
„ Strontium	4		
„ Blei	3,5		

Aus diesen Zahlen zieht Pfaff den Schluss, „dass ebenso wenig als andere physikalische Eigenschaften der Krystalle, wie z. B. die optischen und thermischen, in einem constanten nachweisbaren Verhältnisse zu der chemischen Zusammensetzung stehen, die mittlere Härte ein solches erkennen lasse“. An den hier in Betracht kommenden isomorphen Gruppen merkt man einmal — bei der Calcitgruppe — durchgängig eine höhere Härte auf (10$\bar{1}$1) als auf (0001) und ein Steigen beider mit Zunahme des specifischen Gewichtes der Glieder; in anderen Fällen — bei der Aragonitgruppe, derjenigen des Baryts und der Hyposulfate — ein genau entgegengesetztes Verhalten gegenüber dem specifischen Gewichte, welches mit steigender Härte fällt. In allen diesen Fällen ist aber eine Continuirlichkeit, wenn auch ohne Proportionalität, unverkennbar, was bei der Alaungruppe nicht mehr zutrifft.

Es ist bekannt, dass Krystalle unter dem Einfluss lösender und ätzender Mittel auf ihren Flächen und Kanten mehr oder weniger leicht Spuren einer Einwirkung zeigen. Es entstehen Eindrücke — Hervorragungen oder Vertiefungen —, die oft scharf begrenzt sind. Diese sogenannten Aetzfiguren [Corrosionsfiguren oder, wenn sie an Kanten und Ecken erscheinen, auch Prärosionsfiguren genannt[1])], sind manchmal recht

[1]) Hamberg, Bih. t. Sv. Vet.-Akad. Handl. 1887, 13, II. Ref. in Zeitschr. f. Kryst. 1889, 15, 84.

scharfkantig und entsprechen den Symmetrieverhältnissen des Krystalles und seiner einzelnen Flächen. Da somit die Aetzfiguren die Structur der Krystalle wiederspiegeln, lag es nahe, vorauszusetzen, dass sie auf den entsprechenden Flächen isomorpher Körper gleiche oder ähnliche Gestalten besitzen müssen. Hauptsächlich sind Herrn H. Baumhauer[1]) Versuche zu verdanken, welche sich auf das Verhalten isomorpher Körper gegen ätzende Lösungen beziehen. Später haben sich auch Herr G. Tschermak[2]) und Herr F. Becke[3]) mit ähnlichen Versuchen befasst. Es hat sich bei diesen Untersuchungen herausgestellt, dass isomorphe Körper nicht nur nicht durchgehend analoge Lösungsfiguren zeigen, sondern dass oft Gestalt und Lage derselben mit dem Lösungsmittel, ja mit der Concentration eines und desselben Lösungsmittels variiren. In letzterer Beziehung sind namentlich die Ergebnisse der neuesten Arbeit des Herrn Baumhauer über den Apatit[4]) überraschend und bemerkenswerth. Wenn die Aetzfiguren auch danach ihre Bedeutung zur Ermittelung der Symmetrieverhältnisse in Krystallen im Wesentlichen behalten dürften, so ist nicht ausser Acht zu lassen, dass isomorphe Körper, vermöge der Verschiedenheit der Eigenschaften ihrer entsprechenden Componenten, ungleiche Löslichkeit gegenüber einem und demselben Lösungsmittel zeigen, also unter absolut gleichen Bedingungen einer Aetzung ausgesetzt, naturgemäss ungleichwerthige, mit einander nicht vergleichbare Ergebnisse liefern müssen. Dadurch allein erklärt es sich, dass die Minerale der Apatitgruppe, wenn auch mit einander isomorph, keine analogen Aetzfiguren zeigen. Der Apatit selbst weist auf der Basis (0001) und dem Prisma $(10\bar{1}0)$ hemiëdrische Eindrücke dritter Stellung, ebenso Mimetesit und Pyromorphit auf den Prismenflächen, nicht aber auf der Basis; beim Vanadinit endlich, an dessen Krystallen nicht selten hemiëdrisch-pyramidale Gestalten gemessen worden sind, konnten nicht einmal auf dem Prisma die erwarteten Eindrücke erzeugt werden, sondern nur holoëdrische. Ziemlich analoge Aetzfiguren werden durch Wasser bei den drei isomorphen Salzen $K_2Ni(SO_4)_2 . 6H_2O$, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 . 6H_2O$ und $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 . 6H_2O$ erhalten, ebenso bei $CaS_2O_6 . 4H_2O$ und $SrS_2O_6 . 4H_2O$. Beim Aetzen der rhomboëdrischen Carbonate werden, nach übereinstimmenden Angaben aller Beobachter, auf den Rhomboëderflächen des Calcits monosymmetrische, auf denen des Dolomits asymmetrische Figuren erhalten. Anders verhält es sich mit Magnesit, Siderit, Rhodochrosit. Nach Herrn Tschermak liefern diese Minerale Figuren sowohl der einen, als auch der anderen Art, was den genannten Autor veranlasst, sich für die Tetartoëdrie sämmtlicher rhomboëdrischen Carbonate mit Ausschlusse des Calcits (und des Smithsonits, an welchem keine Versuche vorgenommen wurden) auszusprechen und dem Calciumcarbonat eine isolirte Stellung anzuweisen. Herr Becke, der bei allen Carbonaten ebenfalls asymmetrische Figuren neben monosymmetrischen beobachtet hat, möchte die Erscheinung auf Structurstörungen zurück-

---

[1]) Pogg. Ann. 1869, **138**, 563; 1870, **139**, 349; 1870, **140**, 271; 1871, **142**, 323; 1872, **145**, 459; 1873, **150**, 619; N. Jahrb. Min. 1876, 411; Zeitschr f. Kryst. 1877, **1**, 54; Berl. Akad. Sitzungsb. 1887, 863; 1890, 447. — [2]) Tschermak's Min. u. petr. Mitth. 1882, **4**, 99 bis 121. — [3]) Tschermak's Min. u. petr. Mitth. 1890, **11**, 224 bis 260. — [4]) Berl. Akad. Sitzungsb. 1887, 863 u. 1890, 447.

führen, durch welche allein asymmetrische Aetzfiguren auf den Hexaëderflächen des Pyrits und auf den Oktaëderflächen des Magnetits gedeutet werden können. Er führt ferner aus, dass, wenn in der Formel $\overset{II}{R}_2 C_2 O_6$ beide $\overset{II}{R}$-Atome einem und demselben Metall angehören — hemiëdrische, wenn sie aber durch zwei verschiedene Metalle repräsentirt werden — tetartoëdrische Gestalten zu Stande kommen, wie sie thatsächlich am Dolomit $Mg Ca C_2 O_6$, am Ankerit $Ca Fe C_2 O_6$ und dergleichen mehr beobachtet worden sind. Freilich involvirt der dieser Auffassung zu Grunde liegende Gedankengang die Vorstellung, dass jede Molekel nur $2 \overset{II}{R}$ enthält, da bei einem Multiplum nicht nur eine einseitige, sondern auch eine symmetrische Lagerung der Metallatome denkbar ist. — Nach all den vorliegenden Beobachtungen ist die Schlussfolgerung gestattet, dass die Aetzfiguren kein eindeutiges Bild der Molekularstructur und der Symmetrieverhältnisse der Krystalle darbieten, dass vielmehr nicht die bei einem bestimmten Symmetriegrade denkbar elementarsten Gestalten zum Ausdruck zu kommen brauchen, sondern solche, die bei demselben überhaupt zulässig sind, wenn auch anscheinend einer höheren Symmetrie entsprechen. So können bei hemiëdrisch krystallisirten Körpern (z. B. Pyromorphit, Vanadinit) anscheinend holoëdrische Eindrücke entstehen, herrührend von Gestalten, die beim betreffenden Hemiëdriegesetz mit voller Anzahl von Flächen auftreten; ebenso können tetartoëdrische Krystalle nur anscheinend hemiëdrische Eindrücke erhalten, je nach der geätzten Fläche, der Natur und Concentration des Aetzmittels u. s. w. Hierzu kommen noch die von Herrn Becke nachgewiesenen Fälle der geringeren Symmetrie der Eindrücke im Vergleich mit derjenigen des Baues des betreffenden krystallisirten Körpers, bedingt durch etwaige Störungen in der Structur (in Folge unregelmässigen Drucks und dergleichen), die das Ergebniss erheblich trüben und die Aetzfiguren als Erkennungsmittel eventuell auch unbrauchbar machen können. Um so weniger darf man daher die Aetzfiguren zur Entscheidung über das Vorhandensein einer Isomorphie in Anspruch nehmen.

Ueber die Elasticität bei isomorphen Körpern liegen Erfahrungen nicht vor. Es ist indessen zu erwarten, dass bei solchen isomorphen Körpern, deren Cohäsionsverhältnisse einander entsprechen, auch bezüglich der Elasticität sich Analogieen erweisen werden. Nach den Untersuchungen von Herrn K. R. Koch[1]) hat sich allerdings ergeben, dass bei Halit ($NaCl$) und Sylvin (KCl) die Elasticitätsconstanten gleichsinnig erscheinen:

	$E_1 \perp (100)$	$E_2 \perp (110)$
Halit	4033 kg	3395 kg
Sylvin	4009 „	2088 „

Diese beiden Körper sind aber nicht isomorph, sondern nur in ihren Cohäsionsverhältnissen analog.

---

[1]) Verh. naturw. Ges. Freiburg i. B. 1881 [2], 8, 1 bis 28. Ref. Zeitschr. f. Kryst. 1884, 9, 206.

Isodimorphismus.

Im Jahre 1829 veröffentlichte Johnston[1]) seine Untersuchungen über einen bleihaltigen Calcit, den er Plumbocalcit nannte, und knüpfte daran die Bemerkung, dass nicht nur das Calciumcarbonat dimorph sei, sondern auch das Bleicarbonat dieselbe Eigenschaft besitzen müsse, da es ausser der rhombischen Form als Cerussit, auch hexagonal-rhomboëdrische Gestalten, wenn in Gemeinschaft mit $CaCO_3$ krystallisirend, annehmen könne. Er bezeichnete die Stoffe $CaCO_3$ und $PbCO_3$ als isobimorph, um hierdurch anzudeuten, dass jeder derselben in zwei Modificationen vorkomme, von denen jede eine ihr entsprechende isomorphe besitze. Viel später hat Frankenheim[2]) von einer Isodimorphie des Calciumcarbonats und des Kaliumsalpeters gesprochen und mit Unrecht die Priorität dieser Bezeichnung für sich in Anspruch genommen[3]). Durch weitere Beobachtungen wurden zahlreiche Beispiele isodimorpher Substanzen bekannt, welchen indessen gegenwärtig, in Folge genauer Untersuchungen, diese Eigenschaft nicht mehr durchgängig zuerkannt werden kann. Die meisten Fälle von Isodimorphismus beruhen auch jetzt nicht auf directer Beobachtung, sondern auf Deductionen. Hat man z. B. bei einer Substanz zwei verschiedene Modificationen α und β beobachtet und einerseits die Isomorphie der Gestalt α mit derjenigen einer anderen Substanz, andererseits aber auch Mischkrystalle beider Substanzen in der Form β festgestellt, so folgert man daraus, dass auch die zweite Substanz nicht nur eine Modification α, sondern auch eine zweite β besitzen muss. Man bezeichnet diese letztere, falls man sie für sich in wohl charakterisirten Krystallen nicht kennt, als labile Modification, indem man sich auf Analogieen stützt, dass es Körper mit beständigen und unbeständigen Modificationen giebt. Auch das erste Beispiel des Isodimorphismus von $CaCO_3$ und $PbCO_3$ hat Johnston aus seinem Plumbocalcit deducirt, da ein reines $PbCO_3$ in rhomboëdrischer Form nicht bekannt war und auch bisher nicht bekannt geworden ist.

Als die bekanntesten Beispiele von Isodimorphismus, oder richtiger und allgemeiner von Isopolymorphismus, können die rhombischen und monoklinen Vitriole mit $7 H_2O$ und mit $6 H_2O$ gelten, deren genaues Studium wir namentlich Herrn Lecoq de Boisbaudran verdanken (vergl. S. 44 und 45), ferner die Platinmetalle (vergl. S. 36), die Dioxyde der vierwerthigen Elemente der Silicium-Titan-Gruppe (vergl. S. 40 und 41), das Chlorat und Bromat des Natriums (vergl. S. 42), die Nitrate des Kaliums, Ammoniums und Silbers (vergl. S. 42), das Sulfat und Chromat des Kaliums (vergl. S. 42 und 43), die Sulfate des Mangans und Eisens mit $4 H_2O$ (vergl. S. 44), das Calcium- und das Magnesium-Carbonat (vergl. S. 46) und viele andere. Zu den Körpern, die längere Zeit hindurch als isodimorph galten, wurden auch As_2O_3 und Sb_2O_3 gezählt; durch die Arbeiten der Herren Des Cloizeaux und Alex. Schmidt ist jetzt indessen

[1]) Edinb. philos. Journ. 1829, **6**, 79; auch Pogg. Ann. 1832, **25**, 312. — [2]) Pogg. Ann. 1837, **40**, 447. — [3]) Pogg. Ann. 1854, **92**, 354.

erwiesen, dass die für rhombisch gehaltene Modification von As_2O_3 monoklin krystallisire, demnach der rhombischen Modification von Sb_2O_3 nicht isomorph sei (vergl. S. 40). Dass gewisse, hinsichtlich des Isodimorphismus gemachte Speculationen nicht immer von der Hand zu weisen sind, zeigt das Beispiel von der Entdeckung des Mikroklins durch Herrn Des Cloizeaux[1] (vergl. S. 48). Man hatte nämlich vor längerer Zeit im monoklinen Orthoklas $KAlSi_3O_8$ Natriumgehalt und im triklinen Albit $NaAlSi_3O_8$ Kaliumgehalt nachgewiesen, weshalb Herr Groth[2] den Schluss zog, dass es auch eine monoklin krystallisirende Verbindung $NaAlSi_3O_8$, sowie eine dem triklinen System angehörende von der Zusammensetzung des Orthoklases geben müsse. Wenn erstere Voraussetzung sich bisher nicht bewahrheitet hat und wir immer noch keine Kenntniss von einer monoklin krystallisirenden reinen Natriumverbindung von der Zusammensetzung des Albits besitzen, so hat sich dafür die andere, schon zwei Jahre nachdem sie zum Ausdruck gekommen war, durch die Auffindung des Mikroklins glänzend verwirklicht.

Mischkrystalle.

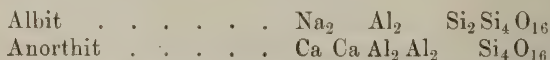
Schon im Eingang dieser Betrachtungen über den Isomorphismus (S. 77 und ff.) ist auf die Eigenschaft isomorpher Körper hingewiesen worden, nach welcher sie als Componenten zur Erzeugung gemischter Krystalle zusammentreten können. Diese Krystalle sind, trotz der wechselnden Mengen, mit welchen sich die Componenten an ihrem Aufbau betheiligen, stets dadurch gekennzeichnet, dass sie homogen sind und als einheitliche Substanzen sich physikalischen Agentien und Einwirkungen gegenüber verhalten. — Namentlich verbreitet sind Mischkrystalle unter den natürlichen Mineralen, die nur in den seltensten Fällen reine chemische Verbindungen sind[3]). Ueber das Wesen der isomorphen Mischungen sind die Ansichten und Vorstellungen getheilt. Von denselben wird später die Rede sein. Unbestritten ist die Thatsache, dass in einer isomorphen Mischung vollkommen entsprechend zusammengesetzter Componenten die Summe der Atome oder Atomgruppen der sich isomorph vertretenden Elemente oder Radicale dieselbe ist wie in jeder der reinen Verbindungen. Sind z. B. zwei Verbindungen MR und $M'R'$, in welchen M und M' sich gegenseitig ersetzende Metallatome und R und R' ebenso beschaffene Säureradicale darstellen mögen, mit einander isomorph und im Stande Mischkrystalle zu liefern, so würde die Zusammensetzung der letzteren mit der Formel $\left(\frac{1}{m} M + \frac{m-1}{m} M'\right)\left(\frac{1}{n} R + \frac{n-1}{n} R'\right)$ ausgedrückt werden können. Dieselbe besagt, dass nicht nur die beiden ursprünglichen Verbindungen, sondern auch MR' und $M'R$ in der Mischung enthalten sein mögen und zwar in variablen Mengen. Die Zahlen m und n brauchen dabei durchaus nicht in einem einfachen rationalen Ver-

---

[1]) Ann. chim. phys. 1876 [5], **9**, 433 bis 499. — [2]) Tabell. Uebers. d. Miner. Braunschweig 1874, S. 106. — [3]) Frankenheim, Journ. f. pr. Chem. 1842, **26**, 257.

hältniss zu einander zu stehen. Hierin liegt der Unterschied zwischen einer Molekularverbindung (einem Doppelsalz) und einer isomorphen Mischung. Dass jede solche isomorphe Mischung auch durch den Ausdruck $wMR + xMR' + yM'R + zM'R'$ wiedergegeben werden kann, ist selbstverständlich, zumal unserer ganzen Vorstellungsweise die Annahme eines Zusammentrittes ganzer Molekel geläufiger ist. Wir würden aber z. B. eine isomorphe Mischung von $(NH_4)_2SO_4$ und K_2CrO_4 durch die abgekürzte Formel $(NH_4, K)_2(S, Cr)O_4$ darstellen können. Eine solche Schreibweise hat den Vorzug, dass sie die Mengen der einzelnen Bestandtheile zahlenmässig zum Ausdruck zu bringen nicht erforderlich macht und zugleich einen Anhaltspunkt dafür darbietet, welche Bestandtheile ihrer Menge nach die vorherrschenden sind, indem dieselben an erster Stelle gesetzt werden (vergl. S. 89 und Anm. 1 auf derselben Seite).

Sieht man von den absonderlichen, recht bald überwundenen Vorstellungen, welche den „polymeren Isomorphismus“ Th. Scheerer's (vergl. S. 91) kennzeichnen und von den auf ungenauer Kenntniss der Zusammensetzung mancher Oxyde und Salze beruhenden Irrthümern älterer Forscher ab, so lässt sich behaupten, dass bei Weitem die grösste Mehrzahl auch vor der Begründung der Lehre vom Isomorphismus durch E. Mitscherlich bekannt gewordener gemischter Krystallisationen Fälle betraf, bei denen in der That entsprechend zusammengesetzte Verbindungen zu Mischkrystallen zusammentraten. Daher ist das Zustandekommen dieser letzteren längere Zeit hindurch als das beste Kriterium für die Beurtheilung einer wirklichen Isomorphie zweier oder mehrerer Verbindungen angesehen worden. In denjenigen Fällen, bei denen eine Analogie in der Zusammensetzung unmöglich angenommen werden konnte, wie z. B. bei Kupfervitriol $CuSO_4 . 5H_2O$ und Eisenvitriol $FeSO_4 . 7H_2O$, bei Albit $NaAlSi_3O_8$ und Anorthit $CaAl_2Si_2O_8$, bei denen aber ein Zustandekommen von Mischkrystallen ausser Zweifel stand, behalf man sich durch anderweitige Annahmen. So gilt es bei dem ersten Beispiel seit den Forschungen des Herrn Lecoq de Boisbaudran [1]) als gewiss, dass ausser dem stabilen Sulfat $CuSO_4 . 5H_2O$ noch ein zweites, labiles, daher für sich schwer zu erhaltendes $CuSO_4 . 7H_2O$ besteht; zugleich ist neben dem gewöhnlichen Eisenvitriol auch ein zweiter mit $5H_2O$ durch Herrn de Marignac [2]) erwiesen. Die Analysen bestätigten denn auch, dass die Mischungen bald den einen, bald den anderen Wassergehalt, niemals aber etwa einen mittleren von sechs Molekeln enthalten. Beim zweiten Fall suchte man die Mischkrystalle durch eine Vertretung gleichwerthiger Gruppen zu erklären, schrieb, um diesen Nachweis zu führen, die Formeln:



Albit	Na_2	Al_2	$Si_2Si_4O_{16}$
Anorthit	$Ca\,Ca$	Al_2Al_2	Si_4O_{16}

und behauptete, Na_2 sei durch Ca und das achtwerthige Si_2 durch die demselben gleichwerthige Gruppe $CaAl_2$ vertreten. Auf diese Weise liess sich das merkwürdige und gekünstelte Ergebniss erreichen, dass ein Trisilikat und ein Orthosilikat für analog zusammengesetzt erklärt werden

[1]) Ann. chim. phys. 1869 [4], 18, 246. — [2]) Ann. des Mines 1856 [5], 9, 9.

konnten! Als die interessanten Untersuchungen der Herren F. Herrmann[1]) und O. Lehmann[2]) experimentell nachgewiesen hatten, dass chemisch nahe verwandte Körper selbst bei nicht analoger Zusammensetzung Mischkrystalle liefern können, wurden die früheren Erklärungsweisen mit einem Male überflüssig.

Wir können jetzt drei Fälle des Zustandekommens gemischter Krystallisationen unterscheiden. Es können Mischkrystalle entstehen:

1. Wenn die beiden (oder mehrere) Körper in ihren stabilen Modificationen isomorph sind, d. h. neben der analogen Zusammensetzung auch analoge Form haben. (Isomorphe Mischungen im engeren Sinne.)

2. Wenn die stabile (labile) Krystallform des einen Körpers der labilen (stabilen) des anderen isomorph ist; es werden Mischkrystalle von zwei verschiedenen Formen auftreten, und zwar je von der Form der potentiell (nicht quantitativ) vorherrschenden Componente. (Mischungen isodimorpher Körper.)

3. Wenn zwei Körper zwar abweichend zusammengesetzt, aber mit einander chemisch verwandt sind und einander geometrisch nahe stehen. (Morphotrope Mischungen.)

Hier soll zunächst nur von den beiden ersten Gruppen dieser Mischkrystalle die Rede sein, während die Besprechung der dritten im letzten Abschnitt (Morphotropie) Platz finden wird.

Bei den isomorphen Mischungen im engeren Sinne scheint fast allgemein der Fall einzutreten, dass jede der Componenten sich in beliebigen Mengen an der Zusammensetzung der Mischkrystalle betheiligen kann, so dass ununterbrochene Reihen von Mischungen zu Stande kommen können, also Mischungen, in denen der Gehalt an der einen Componente in allen möglichen Verhältnissen zwischen 0 und 100 Proc. schwankt, während derjenige der anderen die Ergänzung zu 100 bildet.

Die vorliegenden Erfahrungen lehren, dass die Mengenverhältnisse der Componenten in einem Mischkrystalle wesentlich von der Löslichkeit der sich mischenden Körper abhängig sind. Besitzen zwei Salze nahezu denselben Grad der Löslichkeit — z. B. $MgSO_4 . 7H_2O$ und $ZnSO_4 . 7H_2O$, von denen 100 Theile Wasser „bei mittlerer Temperatur" beiläufig 125 bezw. 138 Theile zu lösen vermögen —, so entspricht, wie Herr Rammelsberg[3]) angiebt, ihr Mengenverhältniss in den Mischkrystallen jederzeit demjenigen, in welchem sie in der Lösung enthalten waren. Weichen dagegen die zu Mischkrystallen zusammentretenden Salze ihrer Löslichkeit nach merklich von einander ab, so werden aus einer und

---

[1]) Ber. chem. Ges. 1886, **19**, 2235; vergl. auch A. Hantzsch u. F. Herrmann, ibid. 1887, **20**, 2801. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1885, 341 (vergl. auch ibid. S. 3 und Wiedem. Ann. 1885, **25**, 173); Zeitschr. phys. Chem. 1887, **1**, 15 und 49. Diese Beobachtungen betreffen Mischkrystalle von

Chinondihydroparadicarbonsäureester, $(C_6H_4O_2)(COOC_2H_5)_2$ (1),
Succinylobernsteinsäureester, $(C_6H_6O_2)(COOC_2H_5)_2$ (2),
Dioxychinonparadicarbonsäureester, $C_6O_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$ (3),
Tetraoxybenzolparadicarbonsäureester, $C_6(OH)_4(COOC_2H_5)_2$ (4),

und zwar von 1 mit 2, 1 mit 3, 2 mit 3, 1 mit 4, 2 mit 4 und 3 mit 4, also aller dieser Körper paarweise. Vergl. auch O. Lehmann, Molekular-Physik, 1888, **1**, 469 und 755. Auf letzterer Seite ist *C–E* und *S–E* durchweg vertauscht. Dasselbe Versehen ist auch in Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 343, Zeile 9 bis 12 zu corrigiren. — [3]) Pogg. Ann. 1854, **91**, 321 bis 354, speciell S. 332.

derselben Lösung nach und nach verschiedene Anschüsse entstehen, von denen die ersten das weniger lösliche, die letzten das löslichere Salz in vorwiegender oder relativ grösserer Menge enthalten. In manchen Fällen bleibt selbst das Variiren der in Lösung gebrachten Mengen wirkungslos, indem die sich bildenden Mischkrystalle von dem einen Bestandtheil unter keinen Umständen mehr als einen gewissen Gehalt, den man als Maximalgehalt bezeichnen darf, aufnehmen, während der in der Lösung enthaltene Ueberschuss in reinen, ungemischten Krystallen zur Abscheidung gelangt.

Es ist mehrfach behauptet worden [1]), dass die Gewichtsmengen der Componenten in den Mischkrystallen in einem mehr oder weniger einfachen Verhältniss zu einander stehen und die Annahme gemacht worden, dass jede isomorphe Mischung sich als eine Molekularverbindung auffassen lasse, in welcher das Molekularverhältniss ein einfaches rationales ist. Betrachtet man indessen die Ergebnisse der Analysen der Mischkrystalle, so überzeugt man sich unschwer, dass nur die hier vertretene Auffassung, nach welcher die Mengenverhältnisse beliebig sind, die allein richtige ist [2]). Man würde sonst keine Erklärung für jene Fälle finden, bei denen die eine Componente in verschwindend kleiner Menge enthalten ist; auch würde der eben erwähnte, von Herrn Rammelsberg, auf Grund seiner Untersuchungen an den gemischten Sulfaten des Magnesiums und Zinks, aufgestellte Satz, dass in denselben „das Verhältniss beider Salze jederzeit das ursprünglich gewählte“ sei, in sich zusammenfallen, da es ja nicht nothwendig ist, die Mengen nach Molekulargewichten bezw. Molekularverhältnissen zu „wählen“, wie dies bei den genannten Versuchen geschehen ist.

Geometrische Eigenschaften isomorpher Mischungen.

Trotz der ausserordentlich grossen Anzahl der in der Litteratur erwähnten Fälle isomorpher Mischungen, liegen nur wenige systematisch durchgeführte experimentelle Untersuchungen vor. In manchen Fällen scheinen die Mischkrystalle flächenreicher, in anderen flächenärmer zu sein, als die Krystalle der reinen, sie zusammensetzenden Substanzen. V. v. Zepharovich [3]) macht auf den Umstand aufmerksam, „dass während am reinen Melanterit ($FeSO_4 . 7H_2O$) $r = \{101\}$ constant und vorwaltend, $r' = \{\bar{1}01\}$ hingegen selten und untergeordnet vorkommt, an den Krystallen der isomorphen Mischungen (mit $MgSO_4 . 7H_2O$), und zwar an den natürlichen von Idria und an den künstlich dargestellten, gerade das Entgegengesetzte stattfindet.“

In den meisten Fällen sind die Mischkrystalle viel unvollkommener in ihrer Ausbildung, als die Krystalle der reinen Verbindungen.

Beide Erscheinungen lassen sich durch die stets vorhandenen, wenn auch nur geringen Abweichungen in der Form der Krystallmolekel der iso-

---

[1]) Vergl. z. B. Herrn Rammelsberg's in Anm. 3 a. v. S. citirte Arbeit und Wyrouboff, Bull. soc. min. de France 1879, 2, 91. — [2]) Vergl. auch V. Monheim, Verh. nat.-hist. Ver. d. preuss. Rheinl. u. Westf. 1852, 9, 1 bis 59, welcher die Uebereinstimmung mit einem einfachen atomistischen Verhältniss als zufällig ansieht. — [3]) Sitzungsb. Akad. Wien 1879, 79, Abth. 1, 193.

morphen Componenten erklären. Man kann sich wohl denken, dass bei einem Aneinanderwachsen solcher nicht vollkommen congruenter Molekel theils ein grösserer Formenreichthum in Folge einer Entwickelung von Flächen tangentialer Lage und von Vicinalflächen bedingt werden kann, theils Krümmungen, convexe oder concave Flächen zu Stande kommen können.

Ein wohlbekanntes Beispiel für die letzterwähnte Erscheinung bieten die gemischten rhomboëdrischen Carbonate der Magnesium-Eisen-Reihe. Auf diesbezügliches Verhalten der Mischkrystalle macht schon Frankenheim aufmerksam [1]).

Es ist vielleicht am Platze, hieran noch die Bemerkung zu knüpfen, dass vornehmlich nach Beobachtungen von Herrn R. Brauns [2]) bei Mischkrystallen auch die optischen Erscheinungen eine Störung erleiden, als optische Anomalien sich zu erkennen geben. So werden isotrope Körper doppelbrechend, optisch einaxige Krystalle zweiaxig, rhombische Krystalle weisen eine Dispersion auf, welche sonst weniger symmetrischen Krystallen zukommt.

Man hat mehrfach den Versuch gemacht, einen gesetzmässigen Ausdruck für die Beziehungen zwischen den geometrischen Constanten eines Mischkrystalls und denjenigen der Componenten, sowie für die Abhängigkeit der ersteren von den an der Zusammensetzung des Mischkrystalls betheiligten Mengen der Componenten zu finden. Man hat dabei ermittelt zu haben geglaubt, dass die Continuität der Reihen in chemischer Beziehung nicht immer mit einer solchen im geometrischen Sinne verknüpft ist. Denn nicht nur ist es nicht immer gelungen, eine durchgehende Proportionalität ausfindig zu machen, sondern man ist in manchen Fällen auf überraschende Unregelmässigkeiten gestossen, für welche, falls nicht Fehler in der Beobachtung vorliegen, es gegenwärtig noch an einer annehmbaren Erklärung mangeln würde.

In der soeben erwähnten Reihe der rhomboëdrischen Carbonate hat man freilich gefunden, dass die geometrischen Constanten der isomorphen Mischungen — wenn wir nämlich den Dolomit, Mesitin und Monheimit als solche ansehen — zwischen denjenigen der reinen Verbindungen liegen; eine mit den Mengenverhältnissen Hand in Hand gehende proportionale Veränderlichkeit der geometrischen Constanten hat sich hingegen nicht feststellen lassen [3]).

	$a:c$		$a:c$		$a:c$
$CaCO_3$ . . .	1:0,8543	$MgCO_3$ . . .	1:0,8095	$FeCO_3$ . . .	1:0,8171
$(Ca, Mg)CO_3$.	1:0,8322	$(Mg, Fe)CO_3$.	1:0,8129	$(Zn, Fe)CO_3$.	1:0,8170
$MgCO_3$ . . .	1:0,8095	$FeCO_3$ . . .	1:0,8171	$ZnCO_3$ . . .	1:0,8062

Anders liegen die Verhältnisse bei den Mischungen der rhombisch krystallisirenden Salze $KClO_4$ und $KMnO_4$ in ihren Beziehungen zu den reinen Verbindungen, wie es aus den Untersuchungen von Herrn P. Groth [4])

---

[1]) Journ. pr. Chem. 1842, **26**, 257. — [2]) N. Jahrb. f. Min. 1883, **2**, 102 und Verh. Naturh. Ver. Bonn 1887, S. 525. — [3]) Dennoch hat F. H. Schröder (Pogg. Ann. 1855, **95**, 441 bis 461 und 562 bis 576) als „Näherungsgesetz" hingestellt, dass „der Rhomboëderwinkel einer zusammengesetzten Verbindung das arithmetische Mittel aus den Rhomboëderwinkeln der einfachen Verbindungen nach der Anzahl ihrer Atome ist". — [4]) Pogg. Ann. 1868, **133**, 193.

hervorzugehen scheint. Der genannte Forscher fand nämlich durch Messung und Rechnung, dass die Winkelwerthe und also auch die aus denselben abgeleiteten geometrischen Constanten der Mischungen nicht durchweg innerhalb der Werthe der reinen Verbindungen liegen, sondern theilweise ausserhalb derselben, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

	$110 . 1\bar{1}0$	$101 . \bar{1}01$	$021 . 02\bar{1}$	$a : b : c$
$KClO_4$	76° 2,3′	78° 38′	76° 0,9′	0,7819 : 1 : 0,6396
$KClO_4$ . . 99,69 Proc.	75° 2′	78° 22,3′	77° 14′	0,7678 : 1 : 0,6259
$KMnO_4$. 0,31 „	75° 13′	78° 32′	76° 54′	0,7704 : 1 : 0,6298
	75° 35′	78° 31,5′	76° 32′	0,7754 : 1 : 0,6339
	75° 36,6′		76° 30′	
	75° 12,8′			
	75° 33,6′			
	75° 43,6′			
$KClO_4$ . . 90,4 „	75° 52,9′	79° 16′	75° 55,6′	
$KMnO_4$. 9,6 „	75° 47′	78° 45,6′	75° 59,4′	
oder	75° 47′	78° 45,2′		0,7797 : 1 : 0,6408
$K(^{11}/_{12}Cl, ^{1}/_{12}Mn)O_4$	75° 56,6′	79° 6,8′		
		78° 47′		
$KClO_4$ . . 82,8 Proc.	76° 11′	78° 26′	76° 5′	
$KMnO_4$ . . 17,2 „	76° 9,5′	78° 20′	75° 59,2′	0,7839 : 1 : 0,6398
oder		78° 34′	75° 59′	
$K(^{11}/_{13}Cl . ^{2}/_{13}Mn)O_4$				
$KMnO_4$	77° 8,5′	78° 18′	75° 11′	0,7974 : 1 : 0,6492

Wenn auch die Winkelwerthe der Mischkrystalle einer und derselben Mischung von Krystall zu Krystall erheblich von einander abweichen — um dies zu belegen sind hier die Einzelmessungen und nicht die Mittel aus denselben wiedergegeben worden —, so zeigen sie doch deutlich genug, dass in dieser isomorphen Gruppe keine Stetigkeit herrscht und eine Gesetzmässigkeit in geometrischer Beziehung nicht besteht. Herr Groth ist daher geneigt, anzunehmen, dass „die Wirkung der Beimischung in den drei relativ irrationalen Axen sich nicht proportional, sondern in complicirterer, anscheinend unregelmässiger Weise äussert“.

Indessen reichen die eben angeführten Beobachtungen nicht aus, um zu gestatten über die geometrischen Beziehungen der Mischkrystalle zu den Krystallen der Componenten ein Urtheil zu fällen. Bisher ist nur eine einzige Reihe von isomorphen Mischungen systematisch nach dieser Richtung hin erforscht worden. Die von Herrn Dufet[1]) durchgeführte Untersuchung betrifft die Mischungen von $MgSO_4 . 7\,H_2O$ und $ZnSO_4 . 7\,H_2O$. Die Ergebnisse sprechen so unzweideutig für das Bestehen einer Continuität in geometrischer und chemischer Beziehung und sind so lehrreich, dass sie angeführt zu werden verdienen[2]).

---

[1]) Bull. soc. fr. de Minér. 1889, **12**, 22 bis 31; vergl. auch ibid. 1880, **3**, 194. — [2]) In der folgenden Tabelle sind die durch Rechnung erhaltenen Werthe in Klammern gesetzt. Welcher zweite Winkel neben (110) . (1$\bar{1}$0) beim Zinksulfat der Rechnung zu Grunde gelegen hat, ist aus dem Original nicht ersichtlich. Die Berechnung des specifischen Gewichtes geschah mit der Methode der kleinsten Quadrate unter der Annahme eines gleichen Molekularvolums für sämmtliche Mischungen, was principiell allerdings nicht berechtigt ist (vergl. S. 131).

Gehalt in Procenten		Specifisches Gewicht	Winkelwerthe[1]						
Mg-Salz	Zn-Salz		$110.1\bar{1}0$	010.111	$111.1\bar{1}\bar{1}$	101.111	100.111	$111.\bar{1}11$	110.111
100	0	1,6760	*89° 25′	*63° 40′ 30″	52° 39′	26° 19′ 30″	—	53° 15′	50° 56′
		(1,6759)	—	—	(52° 39′)	(26° 19′ 30″)	—	(53° 14′)	(50° 55′ 30″)
78,88	21,12	1,7359	*89° 17′ 30″	*63° 43′	—	—	—	53° 20′	—
		(1,7361)	—	—	—	—	—	(53° 16′)	(50° 56′ 30″)
74,44	25,56	1,7472	*89° 15′	*63° 44′ 30″	52° 31′ 30″	—	—	53° 16′ 30″	50° 56′ 30″
		(1,7487)	—	—	(52° 31′)	—	—	(53° 16′)	(50° 58′)
62,70	37,30	1,7816	*89° 11′	*63° 46′ 45″	—	—	—	53° 17′	50° 57′
		(1,7824)	—	—	—	—	—	(53° 15′)	(51° 0′)
57,59	42,41	1,7977	*89° 8′	*63° 46′ 30″	—	26° 14′	—	53° 16′	50° 57′
		(1,7964)	—	—	—	(26° 13′ 30″)	—	(53° 19′)	(50° 58′)
42,80	57,20	1,8415	*89° 3′ 30″	*63° 49′	—	—	—	53° 16′	50° 59′ 30″
		(1,8391)	—	—	—	—	—	(53° 18′)	(51° 0′ 30″)
35,64	64,36	1,8604	*89° 1′	63° 48′ 30″	—	—	—	—	*51° 0′
		(1,8595)	—	(63° 49′)	—	—	—	—	—
18,11	81,89	1,9094	*88° 54′	*63° 53′	—	—	63° 19′	—	51° 3′
		(1,9097)	—	—	—	—	(63° 20′)	(53° 20′)	(51° 3′)
0	100	1,9600	*88° 48′	63° 53′	*52° 12′	—	—	—	—
		(1,9617)	—	(63° 54′)	—	—	—	—	—

[1]) Die mit * bezeichneten Winkelwerthe haben zur Berechnung der übrigen gedient.

Herr Dufet hat für die Werthe $(110).(1\bar{1}0)$ und $(010).(111)$ mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate eine noch genauere Rechnung durchgeführt und als Abweichung von den durch Beobachtung erlangten Werthen nur in drei Fällen den Maximalbetrag von $\pm 1'$, sonst aber $0,1$ bis $0,6'$ erhalten. Ferner giebt er für 19 Mischungen derselben Salze, deren Zinksulfatgehalt zwischen 17 und 72,2 Proc. beträgt, die gemessenen und berechneten Werthe für den Prismenwinkel $(110).(1\bar{1}0)$ und verzeichnet nur in einem Falle die höchste Differenz von $2,7'$, während die geringste Abweichung bis zu $0,1'$ hinabsinkt. Der Rechnung liegt die Annahme einer directen Proportionalität zwischen dem Gehalt an den zu Mischkrystallen zusammentretenden Salzen und der Variation der Winkelwerthe zu Grunde und das Ergebniss zeigt, dass diese Annahme durchaus richtig ist. Durch die sorgfältige Arbeit des Herrn Dufet ist also unumstösslich erwiesen, dass zwei Körper von vollkommen analoger chemischer Zusammensetzung, mit beinahe gleichen geometrischen Constanten, sehr ähnlichem Löslichkeitsvermögen und, wie schon hier hervorgehoben werden mag, mit analogem physikalischen Verhalten, wie dies z. B. aus dem regelmässigen Verlauf der specifischen Gewichte ersichtlich ist, also isomorphe Körper im engeren Sinne Mischkrystalle liefern, die bezüglich aller ihrer Eigenschaften eine graphisch durch eine stetig verlaufende gerade Linie ausdrückbare Proportionalität aufweisen. — Körper, welche all den genannten Bedingungen entsprechen, scheinen allerdings nicht zahlreich zu sein und Herr Dufet dürfte auch darin recht haben, wenn er die von Herrn Groth bei den Mischungen des Perchlorats und Permanganats des Kaliums beobachteten eigenthümlichen Erscheinungen auf die grosse Verschiedenheit in der Löslichkeit beider Salze zurückführt, welche auf eine Krystallisation in beliebigen Verhältnissen hindernd einwirkt.

Physikalische Eigenschaften isomorpher Mischungen.

Von diesen Eigenschaften ist, wie im Allgemeinen bei krystallisirten Körpern, auch bei den isomorphen Mischungen vorwiegend das optische Verhalten genauer erforscht worden. Nach den ersten Beobachtungen, die de Senarmont[1]) an den Seignettesalzen ($KNaC_4H_4O_6.4H_2O$ und $NH_4NaC_4H_4O_6.4H_2O$) anstellte und die bald darauf von Herrn Des Cloizeaux[2]) bestätigt wurden, sind es auch später wiederum und vorwiegend französische Forscher gewesen, welche sich dem Studium der optischen Eigenschaften isomorpher Mischkrystalle widmeten und denen wir die Ermittelung einfacher Gesetze verdanken. In erster Linie sind hier die Herren H. Dufet, G. Wyrouboff und Er. Mallard zu nennen.

Die beiden von de Senarmont untersuchten Salze haben, wie wir jetzt wissen, folgende Charaktere[3]):

---

[1]) Ann. chim. phys. 1851 [3], **33**, 413, 427 und 429 ff. — [2]) Ann. des mines 1857 [5], **11**, 321 bis 322 und 1858, **14**, 366, 367, 380. Für die reinen Salze sind zu vergleichen: Grailich und V. v. Lang, Sitzungsb. Akad. Wien 1857, **27**, 53 und des letzteren Autors Bemerkung, ibid. 1858, **31**, 121, durch welche vorherige Verwechselungen beseitigt worden sind. — [3]) $V =$ halber wahrer, $E =$ halber in Luft scheinbarer Winkel der optischen Axen; $\varrho =$ rothes, $v =$ violettes

	Ebene d. opt. Axen	1. Mittellinie	Optisches Schema	$2V_\varrho$	$2V_v$	$2E_\varrho$	$2E_v$
KNa-Salz .	(010)	Axe *a*	cba (+)	71°	56°	120° 11′	104° 33′
NH_4Na-Salz	(100)	Axe *c*	bca (−)	62°	46°	100°	70°

Wird dem ersten Salze immer mehr vom zweiten beigemischt, so tritt eine stetige Abnahme des Winkels der optischen Axen um die zweite Mittellinie ein, und zwar für die rothen Axen eine raschere, als für die violetten. Bei einem gewissen Gehalte am NH_4Na-Salze sind die sich bildenden Krystalle für ein gewisses Roth optisch einaxig, worauf, bei einem weiteren Zusatz, ein Auseinandergehen der rothen Axen in der Ebene (100) stattfindet, während für andere Farben die Ebene der optischen Axen noch in (010) verbleibt. Es tritt hierbei die farbenprächtige Erscheinung der Kreuzung der Axenebenen für verschiedene Farben ein. Nimmt der Gehalt am NH_4Na-Salze noch mehr zu, so folgen den rothen Axen auch diejenigen für andere Farben in die Ebene (100), bis endlich Verhältnisse, wie sie dem reinen NH_4Na-Salz zukommen, erreicht sind[1]). Neulich berichtete Herr R. Brauns[2]) über einen ähnlichen Fall des Zusammenkrystallisirens von zwei rhombischen isomorphen Verbindungen — dem Chlorzimmtaldehyd $C_6H_5.CH.CCl.COH$ und dem Bromzimmtaldehyd $C_6H_5.CH.CBr.COH$ —, welche sich optisch wie die Seignettesalze verhalten. Beim ersten ist die Ebene der optischen Axen die Ebene (100) und die Dispersion $\varrho < v$, beim zweiten (010) und $\varrho > v$, während die Mittellinie bei beiden mit der Axe *c* zusammenfällt. Dem entsprechend zeigen die Mischungen gekreuzte Axenebenen für verschiedene Farben. Herr Brauns hat den Winkel der optischen Axen

---

Licht. a, b, c bedeuten, wie früher, die grösste, mittlere und kleinste Elasticität des Lichtes; im Schema entspricht ihre Reihenfolge den krystallographischen Axen *a*, *b*, *c*. Diejenige von ihnen, die mit + oder — versehen ist, ist erste Mittellinie und entsprechend positiv oder negativ in optischer Beziehung. — [1]) Eine Angabe bei de Senarmont lässt sich mit den thatsächlichen, von den anderen Autoren festgestellten Verhältnissen nicht in Einklang bringen. Nach Herschel giebt er $2V_\varrho = 76°$ mit $\varrho > v$ in der Ebene (010) für das KNa-Salz an, was bezüglich des Sinnes der Dispersion und der Lage der Ebene der optischen Axen auch von Anderen bestätigt wird, meint aber, dass die Axen für Roth bei dem Kleinerwerden des Winkels, in Folge eines stetigen Zusatzes von NH_4Na-Salz, einen rascheren Gang als diejenigen für Violett einschlagen und diese bei Krystallen von einem gewissen Gehalt am NH_4Na-Salz überholen, so dass eine Dispersion $\varrho < v$ eintritt. Darauf wird $2V_\varrho = 0$, um endlich wieder einen reellen Werth, aber nunmehr in der Ebene (100) anzunehmen. Fände das Zusammentreten der optischen Axen an der ersten Mittellinie, der Axe *a* statt, so könnte das spätere Auseinandergehen nicht in der Ebene (100), sondern nur in (001) zu Stande kommen. Demnach muss das Kleinerwerden des Winkels des KNa-Salzes auf denjenigen an der zweiten Mittellinie, d. h. nicht auf den spitzen von 76°, sondern auf den stumpfen bezogen werden. In diesem letzteren herrscht aber von vornherein die Dispersion $\varrho < v$ und ist also eine Umkehrung derselben aus $\varrho > v$ ausgeschlossen. Für das NH_4-Salz hat auch Herr Wyrouboff (Bull. soc. minér. de Fr. 1884, **7**, 8) über Brechungsexponenten und Winkel der optischen Axen neue Messungen veröffentlicht. Letztere Werthe weichen von den obigen etwas ab. — [2]) N. Jahrb. f. Miner. 1891, **2**, 12.

(in Luft) für vier verschiedene Farben an Krystallen sowohl der beiden reinen Verbindungen, als auch von fünf Mischungen gemessen, ist aber leider nicht in der Lage gewesen, die Mengenverhältnisse der beiden Componenten in den Mischungen zu ermitteln.

Wiederum ist es Herrn H. Dufet[1]) zu danken, dass er es unternommen hat, durch systematisches Studium der isomorphen Mischungen in optischer Beziehung der bis dahin nur in allgemeinen Zügen behandelten Frage auf den Grund zu kommen. Seine sorgfältigen Forschungen gestatteten ihm ein Gesetz abzuleiten, welches, allem Anscheine nach, sich nicht, wie er ursprünglich meinte, nur auf einen speciellen Fall bezieht, sondern auch eine weitergehende Gültigkeit beanspruchen darf. Seine Beobachtungen betreffen sowohl die Variation des mittleren Brechungsexponenten, als auch des Winkels der optischen Axen im Zusammenhang mit den Aenderungen in der Zusammensetzung isomorpher Mischungen. Eine ähnliche Ableitung lieferte Herr Er. Mallard[2]), indem er das experimentelle Material den Arbeiten des Herrn G. Wyrouboff entlehnte, welcher es bis dahin zum kleinsten Theile veröffentlicht hatte[3]).

Herr Dufet wählte zu seinen Versuchen in einem Falle die Salze $MgSO_4 . 7H_2O$ und $NiSO_4 . 7H_2O$, in dem anderen wiederum das erstere und $ZnSO_4 . 7H_2O$, also Verbindungen, bei welchen die optische Orientirung (d. h. die Lage der Ebene der optischen Axen, diejenige der ersten Mittellinie, sowie der Charakter der Doppelbrechung) eine ebenso vollkommen entsprechende ist, wie die chemische Constitution und bei denen auch die geometrischen Eigenschaften mit einander beinahe übereinstimmen. Das Gesetz, zu welchem Herr Dufet gelangte, lautet:

„Die Differenzen zwischen den Brechungsexponenten einer Mischung zweier isomorpher Salze und denjenigen der Componenten verhalten sich umgekehrt wie die Anzahl der in der Mischung enthaltenen Aequivalente beider Salze.“ Dasselbe ist eine Folgerung des Gesetzes von Gladstone über das Brechungsvermögen und lässt sich mit der Formel

$$N = \frac{pn + p'n'}{p + p'}$$

ausdrücken, wo N, n, n' beziehungsweise die Brechungsexponenten der Mischung und der beiden Componenten, p und p' die Molekulargewichte der letzteren bedeuten. Bezeichnet man als Molekulargewicht der Mischung dasjenige Gewicht, in welchem ein Gewicht $SO_4 . 7H_2O$, d. h. 222 enthalten ist, so würde die Curve, deren Abscissen die Molekulargewichte und deren Ordinaten die Brechungsexponenten wiedergeben, eine Gerade sein.

---

1) Bull. soc. minér. de Fr. 1878, **1**, 58; 1879, **2**, 140; 1880, **3**, 180 u. 194 und Compt. rend. 1878, **86**, 880; 1880, **91**, 286. — 2) Bull. soc. minér. de Fr. 1880, **3**, 3. — 3) Bull. soc. minér. de Fr. 1879, **2**, 91 u. 170.

Gehalt in Procenten		Molekular-gewicht	Mittlere Brechungexponenten für die Linie *D*		
Mg-Salz	Ni-Salz		beobachtet	berechnet	Differenz
100	0	246	1,4554	—	—
71,65	28,35	255,02	1,4645	1,4641	+ 0,0004
59,3	40,7	259,16	1,4675	1,4681	— 0,0006
46,1	53,9	263,74	1,4720	1,4725	— 0,0005
28,05	71,95	270,24	1,4790	1,4788	+ 0,0002
20,9	79,1	272,94	1,4830	1,4815	+ 0,0015
0	100	281,04	1,4893	—	—

Um dasselbe Gesetz an dem Winkel der optischen Axen zu prüfen, berechnete Herr Dufet diesen letzteren auf bekanntem Wege aus den drei Brechungsexponenten, welche er für die beiden Verbindungen $MgSO_4 . 7H_2O$ und $ZnSO_4 . 7H_2O$ [1]) von Neuem mit grosser Genauigkeit bestimmte. Die Axenwinkel der Mischungen folgten aus den für diese durch Interpolation abgeleiteten Brechungsexponenten, unter Zugrundelegung derjenigen der reinen Salze und unter Annahme einer Proportionalität in der Variation derselben mit der Variation der Zusammensetzung. Die folgenden Angaben beziehen sich auf Natriumlicht.

Gehalt in Procenten		Molekularverhältn.		Axenwinkel		
Mg-Salz	Zn-Salz	Mg-Salz	Zn-Salz	gemessen	berechnet	Differenz
100	0	100	0	78° 18′ 0″	—	—
78,20	21,80	80,8	19,2	76° 55′ 30″	76° 58′ 0″	+ 2′ 30″
72,43	27,57	75,5	24,5	76° 36′	76° 37′	+ 1′
38,96	61,04	42,75	57,25	74° 15′	74° 16′	+ 1′
37,20	62,80	40,95	59,05	74° 9′	74° 8′ 40″	— 0′ 20″
26,69	73,31	29,8	70,2	73° 16′	73° 17′ 20″	— 1′ 20″
0	100	0	100	70° 53′	—	—

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist, wie man sieht, eine so vollkommene, dass genaue Messungen des Winkels der

[1]) In einem von Herrn A. Fock verfassten Referat über diese Arbeit (Zeitschr. f. Kryst. 1881, 5, 598) heisst es: „als Material diente wiederum $MgSO_4$ und $ZnSO_4$". Der den Salzen zukommende Gehalt von $7H_2O$ ist ausgelassen und das „wiederum" beruht auf einem Versehen, denn bei der ersten Arbeit des Herrn Dufet war das zweite Salz nicht das Zn-, sondern das Ni-Sulfat. Die einigermaassen ablehnende Kritik des Referenten ist durchaus unberechtigt und die Behauptung, dass die Proportionalität zwischen den krystallographischen Constanten und der chemischen Zusammensetzung der Mischungen „schon längst ausgesprochen und bewiesen" sei, ohne Anführung von Belegen nicht beweisend.

optischen Axen dazu verwerthet werden können, um mit grosser Annäherung die Zusammensetzung einer Mischung von zwei isomorphen Körpern im engeren Sinne oder im Sinne Mitscherlich's zu ermitteln. Dieses Weges hat sich denn auch Herr Dufet, wie nachträglich bemerkt werden mag, bei seinen auf S. 171 wiedergegebenen Untersuchungen mit Erfolg bedient.

In einer anderen Weise hat Herr Er. Mallard die gesetzmässigen Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der isomorphen Mischungen und den optischen Constanten derselben zum Ausdruck gebracht. Seine Untersuchung erstreckt sich auf die Mischungen von K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ einerseits, und von K_2SO_4 und K_2CrO_4 andererseits. Durch die Beobachtungen des Herrn Wyrouboff und Anderer, sowie die von Herrn Mallard ausgeführte Berechnung der Brechungsexponenten ist für diese drei Salze folgendes optische Verhalten festgestellt:

	Ebene der opt. Axen	1. Mittellinie	Optisches Schema	Brechungsexponenten f. Roth		
K_2SO_4	(100)	c	$\mathfrak{b}\,\mathfrak{a}\,\mathfrak{c}$	1,4928	1,49144	1,4959
$(NH_4)_2SO_4$ . . .	(010)	a	$\mathfrak{c}\,\mathfrak{b}\,\overset{+}{\mathfrak{a}}$	1,5303	1,5209	1,5185
K_2CrO_4	(100)	b	$\overset{+}{\mathfrak{b}}\,\underset{-}{\mathfrak{a}}\,\mathfrak{c}$	1,7220	1,6873	1,7305

Bezeichnet man mit Herrn Mallard mit $\mathfrak{a}_k$, $\mathfrak{b}_k$, $\mathfrak{c}_k$ bezw. $\mathfrak{a}_a$, $\mathfrak{b}_a$, $\mathfrak{c}_a$ die drei Elasticitätsaxen für das Kalium- bezw. Ammoniumsalz, so würden ihrer Richtung nach einander entsprechen: $\mathfrak{a}_k$ und $\mathfrak{b}_a$, $\mathfrak{b}_k$ und $\mathfrak{c}_a$, $\mathfrak{c}_k$ und $\mathfrak{a}_a$; bezeichnet man ferner mit m_k und m_a die Mengen der beiden in der Mischung enthaltenen Salze und mit $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$ die Elasticitätsaxen der Mischkrystalle, so erhält man nach dem genannten Forscher die Ausdrücke [1]):

$$\mathfrak{A}^2 = m_k\,\mathfrak{a}_k^2 + m_a\,\mathfrak{b}_a^2$$
$$\mathfrak{B}^2 = m_k\,\mathfrak{b}_k^2 + m_a\,\mathfrak{c}_a^2$$
$$\mathfrak{C}^2 = m_k\,\mathfrak{c}_k^2 + m_a\,\mathfrak{a}_a^2,$$

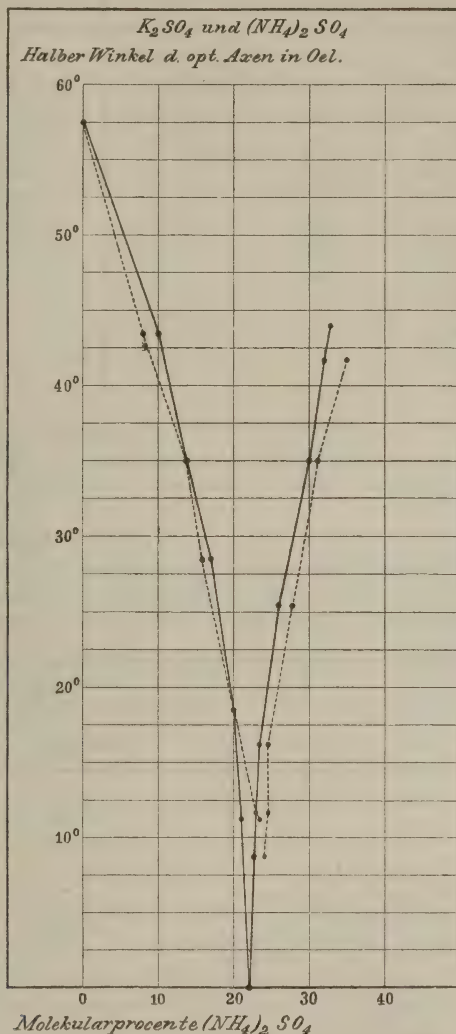
mit deren Hülfe sich aus dem beobachteten Winkel der optischen Axen (in Oel) die in der Mischung enthaltenen Mengen beider Salze berechnen lassen. Es sei noch bemerkt, das die beiden genannten Salze sich ähnlich wie die Seignettesalze verhalten, indem die Axen beim K-Salze um die zweite Mittellinie (Axe b) immer näher zusammenrücken, je mehr NH_4-Salz zugesetzt wird, um dann in der Ebene (001) aus einander zu gehen. Bei noch weiterem Zusatz des zweiten Salzes wächst der Winkel um die Normale zu (010) so sehr, dass sie erste Mittellinie zu sein aufhören und diese Eigenschaft an die Axe a abgeben müsste. Um diese letztere müssten die optischen Axen zunächst wieder zusammentreten, dann in der Ebene (010) auseinander gehen, damit schliesslich die optische

---

[1]) Vergl. auch Herrn Mallard's: Explication des phénomènes optiques anomaux in Ann. des Mines 1876 [7], **10**, 176 ff.

Orientirung des NH_4-Salzes erreicht wird. Die nachfolgende Zusammenstellung bezieht sich auf die Verhältnisse, die dem ersten Stadium des

Fig. 2.



geschilderten Vorganges entsprechen, da das zweite erst bei einem 30 Gew.-Proc. übersteigenden Gehalt an NH_4-Salz eintritt, indessen wegen der verworrenen Krystallisationen nicht beobachtet werden konnte.

Procente NH_4-Salz in der Mischung	Zahl der Molekel NH_4-Salz			H roth (halb. Axenwinkel in Oel für rothes Licht)	Ebene der optischen Axen
	in 100 Molek. d. Mischung	berechn. a. d. Axenwinkel	Differenz		
0	0	—	—	58° 13′	(100)
6,3	7,82	10	— 2,18	42° 52′	„
10,4	13,27	13,70	— 0,43	35° 8′	„
12,4	15,72	17	— 1,28	28° 10′	„
15,6	19,59	20	— 0,41	18° 22′	„
18,6	23,14	21	+ 2,14	11° 15′	„
18,7	23,26	22,5	+ 0,76	8° 47′	(001)
19,4	24,09	22,75	+ 1,34	11° 47′	„
19,58	24,30	23,5	+ 0,80	16°	„
22,34	27,49	26	+ 1,49	25° 32′	„
25,29	30,84	30	+ 0,84	35°	„
28,57	34,52	32,7	+ 1,82	41° 45′	„

Die Uebereinstimmung ist eine ziemlich angenäherte (vergl. Fig. 2 a. v. S.), wenn man berücksichtigt, dass eine geringe Differenz in einem der Brechungsexponenten einen erheblichen Unterschied im Axenwinkel bewirken kann[1]).

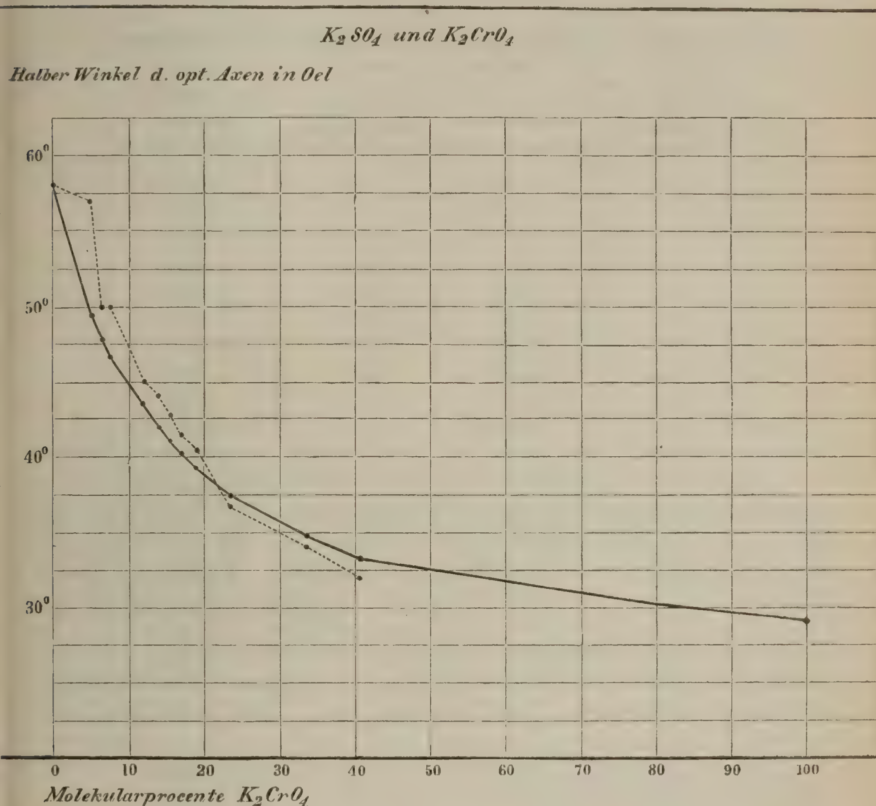
Für die Mischungen von K_2SO_4 und K_2CrO_4 wurden nicht, wie in dem soeben erörterten Falle, die Zusammensetzungen, sondern die Axenwinkel berechnet und mit den gefundenen verglichen. Die Untersuchung der Mischkrystalle von Kalium-Sulfat und Chromat ergab:

Proc. K_2CrO_4	Molekel K_2CrO_4 auf 100	Winkel einer optischen Axe mit der Normale zu (010) in Oel für Roth		
		beobachtet	berechnet	Differenz
0	0	57° 53′	—	—
5,47	4,93	57°	49° 48′	+ 7° 12′
7,24	6,53	50° 12,5′	47° 48′	+ 2° 24′
8,15	7,36	50°	46° 40′	+ 3° 20′
13,12	11,91	45°	43° 24′	+ 1° 36′
15,43	14,04	44°	42° 12′	+ 1° 48′
17,01	15,50	42° 15′	41° 6′	+ 1° 9′
18,74	17,10	41° 30′	40° 24′	+ 1° 6′
20,64	18,88	40° 30′	39° 18′	+ 1° 12′
25,28	23,25	36° 45′	37° 30′	— 0° 45′
36,14	33,62	34°	34° 42′	— 0° 42′
43,26	40,55	31° 40′	33° 20′	— 1° 40′
100	100	29° 25′	—	—

[1]) Als Beispiel mag das von Herrn Mallard angeführte gelten (Bull. soc. minér. de Fr. 1880, 3, 7): wird für α beim Kaliumsulfat 1,4911 angenommen, so ergiebt sich unter sonst gleichen Grundwerthen der halbe wahre Winkel der optischen Axen $V = 37^0\,52'$ statt $33^0\,32'$, welchem letzteren der Werth 1,49144 entspricht.

Die weniger befriedigende Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung in dieser Reihe führt Herr Mallard auf die sehr unvollkommene Bestimmung der zu Grunde gelegten Werthe zurück (vergl. auch die Fig. 3). Endlich hat derselbe Forscher mit Hülfe seiner Formeln

Fig. 3.



auch die Beobachtungen des Herrn Dufet am $MgSO_4 . 7H_2O$ und $NiSO_4 . 7H_2O$ berechnet und ebenso gute Werthe erhalten, wie sie die Formel des letztgenannten geliefert hat:

Procente $NiSO_4 . 7H_2O$	Brechungsexponenten		
	Dufet beobachtet	Dufet berechnet	Mallard berechnet
0	1,4554	—	—
28,35	1,4645	1,4641	1,4644
53,9	1,4720	1,4725	1,4731
79,1	1,4830	1,4815	1,4817
100	1,4893	—	—

Aehnliche Versuche hat auch Herr A. Fock[1]) angestellt und zwar mit folgenden Salzpaaren: Kalium- und Thalliumalaun; Strontium- und Bleihyposulfat; Magnesiumsulfat und -chromat. Die Resultate derselben entsprechen indessen nur zum Theil denjenigen, welche die Herren Dufet und Mallard erzielten.

$K_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ und $Tl_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$.

Molekel Tl-Alaun auf 100 Mol. der Mischung	Brechungsexponent n_D		Berechnet n. d. Beob. v. Soret
	beobachtet	berechnet nach Dufet	
0	1,4557	—	(1,45645)
9,3	1,4602	1,4588	1,4603
14,3	1,4627	1,4604	1,4623
32,7	1,4700	1,4665	1,4699
57,8	1,4764	1,4748	1,4802
71,4	1,4847	1,4793	1,4857
78,4	1,4867	1,4816	1,4886
85,8	1,4926	1,4841	1,4918
88,0	1,4927	1,4848	1,4926
100	1,4888	—	(1,49748)

Schon auf den ersten Blick fällt es bei Betrachtung der beobachteten Werthe auf, dass derjenige für den Tl-Alaun sich in die Reihe nicht fügt und die sonst gleichmässig verlaufende Curve noch vor ihrem Ende das Maximum erreicht, um dann plötzlich abzufallen. Durch die Bestimmungen von Herrn Ch. Soret[2]) und die Neuberechnung, welche Herr Dufet[3]) auf Grund derselben durchführte, zeigte es sich dann auch, dass die von Herrn Fock betonte Abweichung seiner Beobachtungen von dem Dufet'schen Gesetz lediglich eine Folge der ungenauen Bestimmung des Brechungsexponenten des Thalliumalauns war. Herr Soret fand nämlich für

$K_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ . . . . $n_D = 1,45645$
$Tl_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ . . . . „ $= 1,49748$,

so dass sich für die von Herrn Fock untersuchten Mischungen die in der letzten Verticalspalte befindlichen Werthe ergeben (die beiden Grundwerthe sind eingeklammert angegeben), deren Uebereinstimmung mit der Beobachtung als recht befriedigend bezeichnet werden darf.

Für das Strontiumhyposulfat $SrS_2O_6 . 4 H_2O$ und das Bleihyposulfat $PbS_2O_6 . 4 H_2O$ hat Herr Fock die von Herren Topsöe und Christiansen beobachteten Brechungsexponenten zu Grunde gelegt und eine Uebereinstimmung seiner Beobachtungen an den Mischungen mit den nach dem

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 583 bis 608. — [2]) Compt. rend. 1884, **99**, 867 und Arch. sc. phys. nat. (Genève) 1884 [3], **12**, 553 bis 584 (speciell 578). Der Verfasser untersuchte übrigens auch eine Mischung von Ammonium- und Kaliumalaun und erhielt Zahlen, welche dem Dufet'schen Gesetze gehorchen. — [3]) Compt. rend. 1884, **99**, 990.

Dufet'schen Gesetze abgeleiteten Werthen erzielt, während die etwas grösseren Abweichungen bei den zwei letzten Mischungen auf Beimengungen von $CaS_2O_6 . 4H_2O$ zurückgeführt werden dürften.

Procente $PbS_2O_6 . 4H_2O$	ω_D		ε_D	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
0	1,5296	—	1,5252	—
6,5	1,5372	1,5365	1,5334	1,5335
14,1	1,5448	1,5444	1,5434	1,5429
16,6	1,5473	1,5471	1,5469	1,5464
17,9	1,5479	1,5486	1,5477	1,5482
21,0	1,5517	1,5528	1,5521	1,5531
45,0	1,5770	1,5771	1,5826	1,5824
73,1	1,6064	1,6067	1,6182	1,6187
78,2	1,6127	1,6121	1,6231	1,6252
86,4	1,6202	1,6186	1,6352	1,6362
100	1,6351	—	1,6531	—

Weniger befriedigend fielen die Vergleiche zwischen Beobachtung und Rechnung bei den Mischungen des Sulfats und Chromats des Magnesiums $MgSO_4 . 7H_2O$ bezw. $MgCrO_4 . 7H_2O$ aus. Herr Dufet[1]) erklärt indessen die Differenzen durch den Umstand, dass die Mischkrystalle nicht einheitlich sind, was er durch die Thatsache belegt, dass Herr Fock selbst bei einer Mischung mit 43,7 Molekel Chromat für β_D mit Hülfe zweier Prismen den Werth 1,5092 bezw. 1,5007 und mit Hülfe des Refractometers 1,4934 erhielt.

Molekel Chromat in 100 Mol. der Mischung	α_D		β_D		γ_D		$2V_D$	
	beob-achtet	be-rechnet	beob-achtet	be-rechnet	beob-achtet	be-rechnet	beob-achtet	be-rechnet
0	1,4319	—	1,4549	—	1,4602	—	51° 28′	51° 5′
5,2	1,4353	1,4368	1,4579	1,4598	1,4635	1,4658	53° 32′	53° 8′
15,8	1,4388	1,4460	1,4618	1,4699	1,4666	1,4772	53° 58′	57° 3′
18,5	1,4408	1,4484	1,4632	1,4725	1,4697	1,4801	55° 40′	57° 24′
31,6	1,4457	1,4601	1,4727	1,4850	1,4844	1,4943	57° 16′	62° 4′
35,9	1,4543	1,4639	1,4778	1,4890	1,4881	1,4989	60° 14′	63° 24′
43,7	1,4632	1,4709	1,4934	1,4965	—	1,5073	69° 52′	65° 8′
100	1,5211	—	1,5500	—	1,5680	—	75° 28′	—

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit des Dufet'schen Gesetzes lieferte Herr Th. Hiortdahl[2]) durch seine Untersuchung des

[1]) Compt. rend. 1884, 99, 992. — [2]) Christiania Vidensk. Selsk. Forhandl. 1882, Nr. 7 (Sonderabdruck).

optischen Verhaltens der isomorphen Mischungen des Manganpikrats $Mn[C_6H_2(NO_2)_3O]_2 . 5 H_2O$ und des Eisenpikrats $Fe[C_6H_2(NO_2)_3 . O]_2 . 5 H_2O$, welche durchaus ähnliche geometrische Constanten aufweisen (vgl. S. 102).

Die optischen Eigenschaften beider Salze sind folgende:

	Mn-Salz			Fe-Salz		
	Li-Licht	Na-Licht	Tl-Licht	Li-Licht	Na-Licht	Tl-Licht
Ebene d. opt. Axen	100	010	010	100	100	010
Opt. Orientirung	$\mathfrak{b}\,\mathfrak{c}\,\underline{\mathfrak{a}}$	$\mathfrak{c}\,\mathfrak{b}\,\underline{\mathfrak{a}}$	$\mathfrak{c}\,\mathfrak{b}\,\underline{\mathfrak{a}}$	$\mathfrak{b}\,\underline{\mathfrak{c}}\,\mathfrak{a}$	$\mathfrak{b}\,\underline{\mathfrak{c}}\,\mathfrak{a}$	$\mathfrak{c}\,\mathfrak{b}\,\underline{\mathfrak{a}}$
Axenw. in Luft ($2E$)	41° 53′	15° 30′	57° 13′	50° 16′	24° 48′	46° 54′

Bei den isomorphen Mischungen wurde beobachtet:

Zusammensetzung		$2E_{Li}$		$2E_{Tl}$	
Proc. Mn-Salz	Proc. Fe-Salz	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
—	100	50° 16′	—	46° 54′	—
27,06	72,94	47° 47′	47° 58′	49° 37′	49° 41′
42,14	57,86	46° 58′	46° 44′	50° 50′	51° 15′
63,62	36,38	44° 50′	44° 56′	53° 43′	53° 31′
68,76	31,24	44° 37′	44° 30′	54 3,5′	54° 5′
100	—	41° 53′	—	57° 13′	—

Für Na-Licht ist die letzte Mischung optisch einaxig, während die drei ersten mit dem Fe-Salz gleiche Orientirung zeigen.

An die vorstehenden Beobachtungen über die Beziehungen der Brechungsexponenten und des Axenwinkels der Mischkrystalle zu der Zusammensetzung der letzteren, mit anderen Worten über die Proportionalität der optischen Constanten zu den Mischungsverhältnissen reiht sich eine Arbeit des Herrn G. Bodländer[1]) an über die Beziehungen des Drehungsvermögens circularpolarisirender Mischkrystalle zu ihrer Zusammensetzung. Die zur Untersuchung gelangten Mischkrystalle bestanden aus Strontium- und Blei-Dithionat (-Hyposulfat) und gestatteten festzustellen, dass „das durchschnittliche Drehungsvermögen einer Anzahl Krystalle gleicher Zusammensetzung im Allgemeinen mit steigendem Bleigehalte zunimmt, und zwar annähernd proportional der Anzahl der in die Verbindung eintretenden Molekel des Bleidithionates". Die Resultate wurden freilich theilweise durch den Umstand getrübt, dass die Mischkrystalle der beiden Hyposulfate die gleiche Neigung wie diese selbst

[1]) Ueber das optische Drehungsvermögen isomorpher Mischungen aus den Dithionaten des Bleis und des Strontiums. Inaug.-Diss. Breslau 1882; vergl. auch Auszug in Zeitschr. f. Kryst. 1884, 9, 309.

besitzen, Zwillingsverwachsungen entgegengesetzt drehender Individuen zu bilden, so dass Krystalle gleicher Zusammensetzung ein schwankendes Drehungsvermögen ergeben. Die Rechnung wurde mit Hülfe der Formel

$$C = \frac{mc + (100 - m)c'}{100}$$

durchgeführt, in welcher C das specifische Drehungsvermögen des Mischkrystalles, c und c' bezw. das Drehungsvermögen des Blei- und des Strontiumsalzes (für Natriumlicht) und m den Gehalt des Mischkrystalles an Bleisalz in Molekularprocenten bedeutet.

Mol.-Proc. $PbS_2O_6.4H_2O$ im Mischkrystall	Specifisches Drehungsvermögen (C_D)		
	gefunden	berechnet	Differenz
100	6,338°	—	—
91,79	5,811°	5,968°	— 0,157°
69,247	4,576°	4,950°	— 0,374°
66,381	4,388°	4,821°	— 0,433°
60,603	4,175°	4,560°	— 0,385°
57,844	4,340°	4,436°	— 0,096°
50,159	4,103°	4,089°	+ 0,014°
39,361	3,857°	3,602°	+ 0,255°
29,330	3,270°	3,149°	+ 0,121°
23,725	3,040°	2,896°	+ 0,144°
22,142	2,950°	2,825°	+ 0,125°
14,482	2,559°	2,439°	+ 0,120°
11,781	2,237°	2,358°	— 0,121°
0	1,826°	—	—

Neben dem optischen Verhalten der Mischkrystalle hat eine andere physikalische Eigenschaft — das specifische Gewicht neuerdings eine hervorragende Bedeutung für die Beurtheilung der Echtheit isomorpher Mischungen erlangt. Schon im Jahre 1864 hatte Herr Gustav Tschermak in seiner bahnbrechenden Arbeit über die Feldspathgruppe[1]) darauf hingewiesen, dass das specifische Gewicht von Mischkrystallen eine Function der specifischen Gewichte der Componenten sei und sich mit Hülfe der Formel

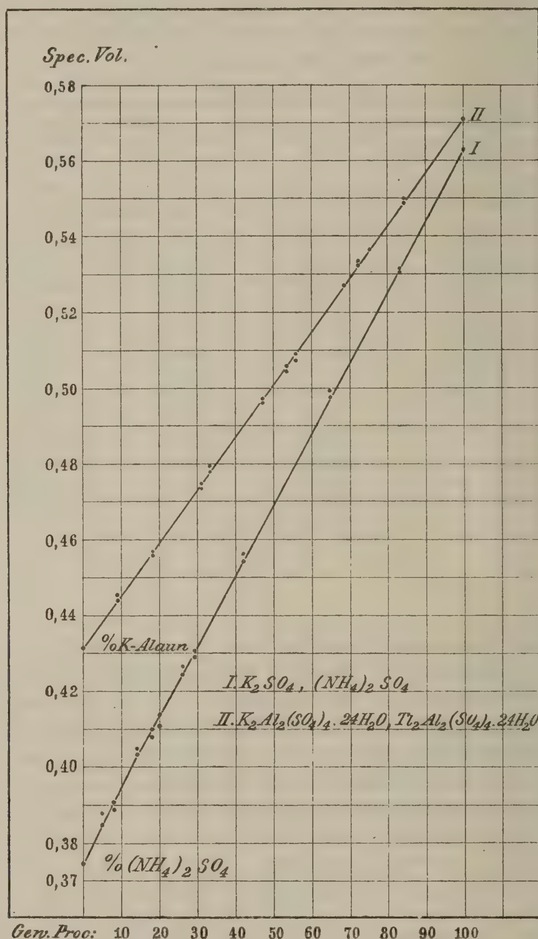
$$s = \frac{mA + nB}{mM + nM'}$$

berechnen lasse, in welcher m und n die Mengen der Componenten A und B, M und M' ihre Molekularvolume $\left(\text{d. h. } \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{specif. Gewicht}}\right)$ darstellen. Darauf behandelten auch andere Forscher denselben Gegenstand. Erwähnenswerth ist namentlich eine Arbeit des Herrn O. Pettersson über gemischte Sulfate und Selenate[2]), in welcher der Nachweis ge-

[1]) Wien. Akad. Sitzungsb. 1864, **50**, Abth. 1, 566 ff. — [2]) Ber. chem. Ges. 1876, **9**, 1676.

führt wird, dass die Molekularvolume der Mischungen sich aus denjenigen der Componenten berechnen lassen, sobald deren Mengen in der Mischung bekannt sind, da das Volum sich der Zusammensetzung proportional verändert. Zu den Versuchen dienten einerseits die Salze $K_2 Al_2 (SO_4)_4 . 24 H_2O$ und $K_2 Al_2 (SeO_4)_4 . 24 H_2O$, andererseits $Li_2 SO_4 . H_2O$ und $LiSeO_4 . H_2O$. — Auf diesem Gebiete that sich aber in den letzten

Fig. 4.



Jahren namentlich Herr J. W. Retgers im Haag hervor, indem er es unternahm, in einer Reihe mit bewunderungswürdiger Ausdauer und mustergültiger Sorgfalt durchgeführter Arbeiten[1]) die zwischen dem

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **3**, 497 bis 561; 1889, **4**, 593 bis 630; 1890, **5**, 436 bis 466; 1890, **6**, 193 bis 236. N. Jahrb. f. Miner. 1891, **2**, 132 bis 160 und 276 bis 278.

specifischen Gewichte und der Zusammensetzung der Mischkrystalle bestehenden gesetzmässigen Beziehungen zu erforschen. Die specifischen Gewichte bestimmte er mit der nach vielen Richtungen hin vervollkommneten Methode des Schwebens in einer schweren Flüssigkeit und bediente sich hierbei mit Erfolg und unter Erlangung denkbar genauer Resultate des von Herrn R. Brauns[1]) zu diesem Zwecke in Vorschlag gebrachten Methylenjodids, CH_2J_2 (spec. Gew. = 3,3), zu dessen Verdünnung Benzol oder Xylol verwendet wurde[2]). Als Resultat der zahlreichen Versuche ergaben sich die Ausdrücke:

$$S = \frac{s_2 - s_1}{100} a_v + s_1$$

und

$$V = \frac{v_2 - v_1}{100} a_g + v_1.$$

In denselben sind S und V das specifische Gewicht bezw. das specifische Volum $\left(V = \frac{1}{S}\right)$ der Mischkrystalle, s_1 und s_2 die specifischen Gewichte, v_1 und v_2 die specifischen Volume der Componenten, welche an der Zusammensetzung der Mischkrystalle sich entweder mit den Volummengen $(100 - a_v)$ und a_v oder mit den Gewichtsmengen $(100 - a_g)$ und a_g betheiligen. Somit kann die Zusammensetzung entweder in Volumprocenten und specifischen Gewichten oder in specifischen Volumen und Gewichtsprocenten zum Ausdruck gebracht werden. Die nachstehenden Tabellen liefern den unzweifelhaftesten Nachweis einer einfachen Gesetzmässigkeit.

Isomorphe Reihe, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ [3]) (vgl. nebenst. Fig. 4).

Zusammensetzung in Gewichts-Proc. $(NH_4)_2SO_4$	Specifisches Gewicht			Specifisches Volum		
	berechnet	gefunden	Differenz	berechnet	gefunden	Differenz
0	—	2,666	—	—	0,3751	—
5,45	2,594	2,574	— 0,020	0,3855	0,3885	+ 0,0030
8,33	2,560	2,578	+ 0,018	0,3906	0,3879	— 0,0027
15,03	2,477	2,474	— 0,003	0,4037	0,4042	+ 0,0005
18,45	2,440	2,451	+ 0,011	0,4098	0,4080	— 0,0018
20,55	2,417	2,432	+ 0,015	0,4138	0,4112	— 0,0026
26,47	2,353	2,342	— 0,011	0,4250	0,4270	+ 0,0020
29,30	2,322	2,323	+ 0,001	0,4307	0,4305	— 0,0002
42,67	2,195	2,187	— 0,008	0,4556	0,4572	+ 0,0016
65,35	2,005	2,004	— 0,001	0,4988	0,4990	+ 0,0002
83,37	1,878	1,883	+ 0,005	0,5324	0,5311	— 0,0013
100	—	1,774	—	—	0,5636	—

[1]) N. Jahrb. f. Miner. 1886, **2**, 72. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **3**, 289 bis 315; 1889, **4**, 189 bis 205. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **3**, 510 bis 524.

Isomorphe Reihe. $K_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$, $Tl_2Al_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ [1]) (vgl. Fig. 4 a. S. 184).

Zusammensetzung in Gewichts-Proc. Kaliumalaun	Specifisches Gewicht			Specifisches Volum		
	berechnet	gefunden	Differenz	berechnet	gefunden	Differenz
0	—	2,318	—	—	0,4314	—
9,62	2,248	2,246	— 0,002	0,4448	0,4452	+ 0,0004
19,32	2,182	2,190	+ 0,008	0,4583	0,4566	— 0,0017
31,15	2,106	2,110	+ 0,004	0,4748	0,4739	— 0,0009
30,98	2,105	2,109	+ 0,004	0,4751	0,4742	— 0,0009
33,70	2,090	2,070	— 0,020	0,4785	0,4831	+ 0,0046
47,13	2,012	2,015	+ 0,003	0,4970	0,4963	— 0,0007
53,86	1,975	1,985	+ 0,010	0,5063	0,5038	— 0,0025
56,16	1,962	1,966	+ 0,004	0,5097	0,5086	— 0,0011
68,43	1,898	1,898	0	0,5269	0,5269	0
72,42	1,878	1,877	— 0,001	0,5325	0,5328	+ 0,0003
75,18	1,864	1,864	0	0,5365	0,5365	0
84,54	1,820	1,821	+ 0,001	0,5494	0,5491	— 0,0003
100	—	1,752	—	—	0,5708	—

Isomorphe Reihe, $K_2Mg(SO_4)_2 . 6 H_2O$, $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 . 6 H_2O$ [2]).

Zusammensetzung in Gewichts-Proc. $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 . 6 H_2O$	Specifisches Gewicht			Specifisches Volum		
	berechnet	gefunden	Differenz	berechnet	gefunden	Differenz
0	—	2,033	—	—	0,4919	—
13,48	1,985	1,984	— 0,001	0,5038	0,5040	+ 0,0002
20,29	1,961	1,962	+ 0,001	0,5100	0,5097	— 0,0003
28,75	1,932	1,935	+ 0,003	0,5176	0,5168	— 0,0008
40,90	1,893	1,893	0	0,5283	0,5283	0
51,59	1,859	1,860	+ 0,001	0,5379	0,5376	— 0,0003
58,52	1,838	1,827	— 0,011	0,5441	0,5473	+ 0,0032
73,76	1,794	1,797	+ 0,003	0,5574	0,5565	— 0,0009
90,43	1,747	1,755	+ 0,008	0,5724	0,5698	— 0,0026
100	—	1,721	—	—	0,5811	—

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 3, 524 bis 534. — [2]) Ibid. 1890, 6, 235 bis 236.

Isomorphe Reihe, $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2.6H_2O$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$ [1]).

Zusammensetzung in Gewichts-Proc. $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2.6H_2O$	Specifisches Gewicht			Specifisches Volum		
	berechnet	gefunden	Differenz	berechnet	gefunden	Differenz
0	—	1,865	—	—	0,5362	—
9,80	1,850	1,843	— 0,007	0,5406	0,5426	+ 0,0020
17,76	1,838	1,836	— 0,002	0,5441	0,5447	+ 0,0006
32,22	1,816	1,812	— 0,004	0,5506	0,5519	+ 0,0013
34,56	1,813	1,813	0	0,5516	0,5516	0
51,42	1,788	1,785	— 0,003	0,5593	0,5602	+ 0,0009
61,77	1,773	1,770	— 0,003	0,5640	0,5650	+ 0,0010
71,99	1,759	1,760	+ 0,001	0,5685	0,5682	— 0,0003
78,26	1,750	1,747	— 0,003	0,5714	0,5724	+ 0,0010
90,00	1,734	1,731	— 0,003	0,5767	0,5777	+ 0,0010
100	—	1,721	—	—	0,5811	—

Trägt man die erhaltenen Werthe jeder dieser Reihen in ein Coordinatensystem ein, in der Weise, dass die Abscissen allemal die Gewichtsprocente und die Ordinaten die specifischen Volume darstellen, so erhält man jedesmal eine stetig verlaufende Gerade. Herr Retgers hat übrigens an zwei Beispielen, den Dihydrophosphaten des Kaliums und Ammoniums, KH_2PO_4 und $NH_4.H_2PO_4$ [2]), und an den Chloraten des Kaliums und Thalliums, $KClO_3$ und $TlClO_3$ [3]), zu zeigen vermocht, dass echt isomorphe Körper nicht immer ununterbrochene Mischungsreihen zu liefern die Neigung haben, dass vielmehr die Gerade nur an den beiden Enden thatsächlich besteht, in der Mitte aber durch eine grosse, von Zwischengliedern nicht ausgefüllte Lücke unterbrochen wird. So gelingt es bei den soeben genannten Phosphaten nur Mischungen zu erhalten, welche 100 bis 80 Proc. Kaliumsalz auf 0 bis 20 Proc. Ammoniumsalz und 20 bis 0 Proc. des ersteren auf 80 bis 100 des zweiten enthalten, nicht aber die Zwischenstufen von etwa 75 bis 25 Proc. des K-Salzes auf 25 bis 75 des Am-Salzes. Die Mischungen von $KClO_3$ und $TlClO_3$ enthalten entweder 0 bis 36,30 oder 97,93 bis 100 Molekularprocent des ersten Salzes. Zwischen 36,30 und 97,93 Proc. besteht aber eine gewaltige Lücke von beinahe 62 Molekularprocent!

Es muss diese merkwürdige Erscheinung jedenfalls als eine Ausnahme bei den echten isomorphen Mischungen angesehen werden, während bei den Mischungen isodimorpher Körper, wie aus den Erfahrungen, welche wir Herrn Retgers verdanken, hervorgeht, solche Lücken ziemlich allgemein zu beobachten sind.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **6**, 235 bis 236. — [2]) Ibid. 1889, **3**, 536 und 554. — [3]) Ibid. 1890, **5**, 449, ferner bei Bakhuis Roozeboom, ibid. 1891, **8**, 513 und 531 und nach einer gütigen briefl. Mittheilung des Herrn Retgers.

Man sieht aus den Untersuchungen des Herrn Retgers, dass die sich mischenden isomorphen Körper in die Mischung mit ihren unveränderten Eigenschaften eintreten und die specifischen Gewichte bezw. Volume der Mischungen einen durchaus additiven Charakter aufweisen, geradeso wie es auf Grund der Untersuchungen der Herren Dufet, Mallard, Bodländer und Fock hinsichtlich der optischen Eigenschaften festgestellt worden ist. Herr Retgers konnte demnach die von ihm aufgefundene Gesetzmässigkeit in den Worten zusammenfassen:

„Bei isomorphen Mischungen herrscht eine Proportionalität zwischen specifischem Gewicht (resp. specifischem Volum) und chemischer Zusammensetzung."

Aus allen angeführten Fällen darf der Schluss gezogen werden, dass Mischkrystalle isomorpher Körper im engeren Sinne oder im Sinne Mitscherlich's sowohl in geometrischer, als auch in physikalischer Hinsicht ebensolche continuirliche Reihen liefern, wie in chemischer Beziehung. Die scheinbaren Abweichungen von dem Gesetze der Proportionalität aber lassen sich wohl auf Fehler in der Beobachtung zurückführen, deren Grund hauptsächlich in der Unvollkommenheit und in den Anomalieen des zur Untersuchung verwendeten Materials zu suchen ist.

Diese Proportionalität veranlasst nun Herrn Retgers zu folgender Definition des Isomorphismus:

„Zwei Substanzen sind nur dann wirklich isomorph, wenn die physikalischen Eigenschaften ihrer Mischkrystalle continuirliche Functionen ihrer chemischen Zusammensetzung sind".

Er fügt hinzu:

„Wenn man also die Procente des einen Bestandtheils der verschiedenen Mischungen als Abscissen und die respectiven Grössen der physikalischen Eigenschaften als Ordinaten aufträgt, müssen die verschiedenen Punkte eine continuirlich verlaufende Curve bilden [1])".

Unter diesen Umständen wäre man gezwungen, und Herr Retgers hebt dies ausdrücklich hervor, auch die Reihe der triklinen Calcium-Natrium-Feldspathe (Plagioklase) trotz der abweichenden Zusammensetzung der beiden Endglieder — Albit, $NaAlSi_3O_8$, und Anorthit, $CaAl_2Si_2O_8$ — als eine „wirklich isomorphe" Reihe aufzufassen, nachdem die bekannte epochemachende Arbeit Max Schuster's [2]) die Continuirlichkeit der die optischen Eigenschaften darstellenden Curve erwiesen hatte. Nach den hier vertretenen Ansichten (vergl. S. 77) sind „wirklich isomorph" nur solche Körper, welche neben der von Herrn Retgers mit ausgezeichneter Präcision formulirten Bedingung, noch den weiteren beiden: von der analogen Krystallform und der entsprechenden chemischen Zusammensetzung genügen. Ist letztere Bedingung nicht erfüllt, so stehen die mit der Fähigkeit Mischkrystalle zu liefern versehenen Körper, selbst wenn die physikalischen Eigenschaften ihrer Mischkrystalle durch eine continuirliche Curve darstellbar sind, also auch die Plagioklase,

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 3, 552. — [2]) Tschermak's Miner. u. petrogr. Mitth. 1880, 3, 117 bis 284.

nur im Verhältniss der Morphotropie zu einander. Dieser Standpunkt ist übrigens nicht neu; er hat bereits beredte Vertreter in Herrn Brögger[1]) und Herrn Hintze[2]) gefunden und durch die Darstellung morphotroper Mischkrystalle (vergl. S. 167) noch grössere Wahrscheinlichkeit, ja Sicherheit erlangt.

Herr Retgers hat neuerdings[3]) ein ausserordentlich ingeniöses und zweckmässiges Verfahren zur Beurtheilung von Isomorphie-Beziehungen zu verwerthen gelehrt, welches aber, leider, keine allgemeine Anwendbarkeit beanspruchen darf. Er benutzt farbige Verbindungen zur Herstellung von isomorphen Mischungen. Natürlich gelingt dies nur innerhalb gewisser Reihen isomorpher Substanzen, weil nicht in jeder solchen Reihe ein farbiges Glied ausfindig zu machen ist. Bei den Verbindungen vom Typus $\overset{I}{R}XO_4$[4]) sind es die Permanganate, speciell $KMnO_4$; in der Reihe vom Typus $\overset{I}{R}_2XO_4$ die Manganate, und zwar wiederum das Kaliumsalz, welche als Indices zur Beurtheilung der Mischbarkeit gute Dienste leisten. Es entstehen beim Zusammenbringen einer farblosen und einer farbigen Substanz einer isomorphen Gruppe je nach grösserem oder geringerem Gehalt des farbigen Körpers dunkler oder heller getönte farbige Mischungen. Manchmal ist ein und derselbe Krystall an seinen beiden Enden verschieden intensiv gefärbt und beweist die Allmählichkeit in der Mischbarkeit der isomorphen Substanzen. Während bei farblosen Körpern nur durch krystallographische, physikalische oder chemische, oft umständliche Messungen und Bestimmungen das Statthaben von intermediären Bildungen beurtheilt werden kann, verräth, bei Anwendung der eben erwähnten, ebenso einfachen wie leicht ausführbaren Methode, die Färbung und ihre mannigfaltigen Abstufungen das Zustandekommen einer Mischung. „Die Methode der farbigen Mischung ist so zu sagen ein äusserst empfindliches Reagens auf Isomorphismus, und weil die Farbe hier nicht in einem Maass, oder colorimetrisch durch Vergleichung, wie bei Flüssigkeiten auszudrücken ist, eine Art qualitativer Nachweis dieser Eigenschaft, während man sie durch das specifische Gewicht, die Brechungsexponenten etc. so zu sagen quantitativ nachweisen kann" (l. c. S. 8). Auf diesem Wege ist es dem genannten Forscher gelungen, die directe Isomorphie von

$KClO_4$, NH_4ClO_4, $RbClO_4$, $CsClO_4$, KJO_4, NH_4MnO_4 mit $KMnO_4$

und also auch unter sich nachzuweisen. Ebenso konnte erwiesen werden, dass die Salze des Na, Li und Ag nicht in dieselbe Reihe gehören. $AgClO_4$ ist nicht einmal mit $AgMnO_4$ isomorph, da es rhombisch ist, während letzteres monoklin krystallisirt. Sie sind aber wahrscheinlich isodimorph, denn es bilden sich Mischkrystalle, allerdings nur von rhombischer Gestalt und, wegen geringer Mengen des aufgenommenen Permanganats, von heller Farbe.

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 498. — [2]) „Ist ein wesentlicher Unterschied anzunehmen zwischen anorganischen und organischen Verbindungen rücksichtlich der Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution?" Verh. Naturh. Ver. d. Rheinl. etc. 1884, **41**, 261. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 6 bis 75. — [4]) X bedeutet ein Element der zehnten isomorphen Reihe, Vergl. S. 115.

Mit K_2MnO_4 sind als isomorph erkannt worden:

K_2SO_4, Rb_2SO_4, Cs_2SO_4, K_2SeO_4, Rb_2SeO_4, Cs_2SeO_4, K_2CrO_4, Rb_2CrO_4, Cs_2CrO_4; ferner: K_2WO_4, K_2MoO_4, die Manganate von Rb und Cs, die Tl-Salze der Schwefelsäure und Selensäure, das Ammoniumsulfat. Eine Mischbarkeit der drei letzten Salze mit K_2MnO_4 lässt sich übrigens nicht erreichen, weil die Thallosalze durch das Manganat (wie auch durch das Permanganat) in Thallisalze übergeführt werden und $(NH_4)_2SO_4$ sich zersetzt. Ebenso gehen die Osmiate in Perosmiate über. Isolirt stehen das monokline $(NH_4)_2SeO_4$, das nach Herrn Muthmann[1]) ebenfalls monokline $(NH_4)_2CrO_4$ und wahrscheinlich Tl_2CrO_4.

Die unter sich isomorphen Na_2SO_4, Ag_2SO_4, Na_2SeO_4, Ag_2SeO_4 sind mit Na_2MnO_4 wahrscheinlich nicht isomorph, dagegen gehört letzteres mit Na_2CrO_4 und Ag_2CrO_4 in eine Gruppe. Das Salz Ag_2MnO_4 scheint nicht existenzfähig zu sein. Die Lithiumsalze der Schwefel-, Selen- und Chromsäure sind unter sich isomorph, hingegen, wenn auch ebenfalls rhombisch, wahrscheinlich nicht mit den Na- und Ag-Salzen. — Auf demselben Wege kam Herr Retgers zu der Ueberzeugung, dass Tellurate nicht in die Reihe der Sulfate u. s. w. gehören und das Tellur nicht in dieselbe Reihe mit dem Schwefel zu setzen ist (vergl. S. 106 und 110).

Herrn Retgers' maassgebende Arbeiten über das specifische Gewicht isomorpher Mischungen haben sicher nicht am wenigsten dazu beigetragen, dass andere Forscher an die Aufgabe schritten, das Verhalten dieser Körper nach anderen Richtungen hin zu studiren, namentlich im Hinblick auf ihr voraussichtlich gesetzmässiges Verhalten was Löslichkeit und Schmelz- oder Erstarrungspunkte angeht.

Die Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Salzgemische sind früher nicht oft zum Gegenstande eingehender Untersuchungen gemacht worden. Ausser der bereits citirten Arbeit des Herrn Rammelsberg (S. 167) liegen im Wesentlichen nur noch die Beobachtungen C. von Hauer's[2]) und von Herrn Rüdorff[3]) vor. Wie werthvoll dieselben in vielen Beziehungen auch sind, erreichen sie nichts Verallgemeinerndes und führen nicht zur Erkennung einer Gesetzmässigkeit. — Im Anschluss an seine früheren Arbeiten über das Verhalten von Salzpaaren in Bezug auf ihre Löslichkeit, unternahm nunmehr Herr H. W. Bakhuis Roozeboom[4]) „eine allgemeine Uebersicht über die Gesetze zu geben, denen die Löslichkeit von Mischkrystallen zweier isomorpher Körper unterworfen ist“, und wurde demnach der Erste, der Klarheit in diese Frage brachte. Zum Ausgangspunkt für seine Untersuchungen dienten ihm die allgemeinen von Herrn Willard Gibbs aufgestellten Sätze über die Gleichgewichtszustände eines aus mehreren Phasen bestehenden Systems[5]). Er gelangte

[1]) Ber. chem. Ges. 1889, **22**, 2032; Wyrouboff, Bull. soc. fr. de Min. 1890, **13**, 77. — [2]) Wien. Akad. Sitzungsb. 1866, **53**, Abth. 2, 221 u. Journ. f. pr. Chem. 1866, **98**, 137; 1868, **103**, 114. — [3]) Pogg. Ann. 1873, **148**, 456 und 555; Berl. Akad. Sitzungsb. 1885, **1**, 355. Ueber die Löslichkeit einiger isomorpher Salze — einfacher und Doppelsulfate vergl. Ed. Tobler, Ann. Chem. Pharm. 1855, **95**, 193. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 504 und 531. — [5]) Auf die Grundlage selbst kann hier nicht eingegangen werden: ihr Verständniss erfordert ein tieferes Eindringen in complicirte Fragen der chemischen Mechanik, über

auf diesem Wege zunächst zur Formulirung eines Satzes, dann zur Feststellung, dass isomorphe Salzpaare auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen denselben Gesetzen folgen und in die gleichen Gruppen zerfallen, wie dies von Herrn Retgers auf Grund des Studiums der specifischen Gewichte erwiesen worden ist. Der von Herrn Roozeboom aufgestellte Satz lautet:

„Wenn der osmotische Druck einer gesättigten Lösung von Mischkrystallen mit zunehmendem Gehalt der Mischkrystalle an einem Bestandtheile zunimmt oder abnimmt, ist das Verhältniss dieses Bestandtheils zu dem anderen in der Lösung grösser oder kleiner als in den Mischkrystallen" (l. c. S. 521). — Durch Ableitung gelangt dann Herr Roozeboom zu zwei Klassen von isomorphen Mischungen, denselben, welche Herr Retgers unterschied: solchen mit stetiger Mischungsreihe und solchen, deren Mischungsreihe unterbrochen ist durch eine Lücke. Vorläufig hat der genannte Forscher nur für einen Fall aus letzterer Kategorie einen experimentellen Beleg geliefert. Es ist dies das Salzpaar $KClO_3$, $TlClO_3$ (vergl. S. 187)[1]):

Spec. Gew. der Lösung	1 Liter Lösung enthält				$\frac{100\,c_2}{c_1+c_2}$	Molekel-Proc. $KClO_3$ in den Mischkrystall.
	Gramme		mg-Molekel			
	$TlClO_3$	$KClO_3$	$TlClO = c_1$	$KClO_3 = c_2$		
1,0210	25,637	—	89,14	—	0	0
1,0222	19,637	6,884	68,27	56,15	45,13	2,00
1,0278	12,001	26,100	41,73	212,89	83,61	12,61
1,0338	9,036	40,064	31,42	326,79	91,23	25,01
1,0359	7,885	46,497	27,42	379,26	93,26	} 36,30 97,93
1,0360	7,935	46,535	27,60	379,57	93,22	
1,0357	6,706	46,410	23,32	378,55	94,20	99,28
1,0363	6,723	47,109	23,37	384,25	94,27	99,60
1,0345	4,858	47,312	16,89	385,91	95,81	99,62
1,0330	2,769	47,134	9,63	384,46	97,56	99,67
1,0330	—	49,925	—	407,55	100	100

welche man sich unterrichten kann, z. B. in Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 1887, 2, in dem von Herrn W. Nernst bearbeiteten allg. Theil des Handb. d. anorg. Chem. von Dammer, 1892, 1, in H. Le Chatelier, Rech. expérim. et théor. s. les équilibres chimiques, Paris 1888 (Sonderausgabe aus Ann. des Mines, Mars-Avril 1888) u. s. w. — [1]) In der Tabelle ist die Rubrik „mg-Molekel", d. h. Milligramm-Molekel, ein Ergebniss der Division der in Gramm ausgedrückten Werthe durch das Molekulargewicht des entsprechenden Salzes, d. h. durch 247,5 bezw. 122,5. Ich habe einige Zahlen herausgegriffen und nachgerechnet, aber nicht überall diejenigen des Originals erhalten. Dass es nicht etwa daran liegt, dass Herr Roozeboom und ich mit anderen Atomgewichten gerechnet haben, geht aus dem Umstande hervor, dass manche seiner Zahlen mit den von mir berechneten durchaus übereinstimmen. Eine Umrechnung aller Zahlen hielt ich nicht für wichtig genug, zumal die Differenzen die erste Decimale, also Decimilligramme nicht überschreiten. Ich setzte nur für die letzte Zahl unter c_2 407,55 statt 407,22 des Originals ein. Die erste Zahl unter c_1 stimmt überein.

Ueber die Erstarrungs- bezw. Schmelzpunkte isomorpher Mischungen liegen nur Versuche des Herrn Fr. W. Küster[1]) vor. Es haben sich allerdings durch Nebenumstände, wie fremde Beimischungen in den Salzen, namentlich aber in Folge der lösenden Einwirkung, welche die niedriger schmelzende Componente auf die höher schmelzende ausübt, im Ergebniss manche Abweichung von einem theoretisch anzunehmenden Verlauf des Vorganges erwiesen, so dass z. B. Schmelz- und Erstarrungspunkt derselben Mischung nicht genau zusammenfielen; immerhin lässt sich aber aus den Beobachtungen folgern, dass die isomorphen Mischungen auch in dieser Hinsicht dem aus ihren sonstigen physikalischen Eigenschaften abgeleiteten Gesetze der Proportionalität mit der Zusammensetzung gehorchen.

Von den durch Herrn Küster bekannt gemachten Versuchen mögen zwei Reihen angeführt werden, welche sich auf zwei Paare isomorpher organischer Verbindungen beziehen.

Hexachlor-α-keto-γ-R-penten, C_5Cl_6O

und

Pentachlormonobrom-α-keto-γ-R-penten, C_6Cl_5BrO[2]).

Angewandte Substanz		Molekel-Procente	Erstarrungstemperatur		
C_5Cl_6O	C_5Cl_5BrO	C_5Cl_5BrO	beobachtet	berechnet	Differenz
26,998	0,000	0,00	87,50	—	—
„	1,740	5,29	87,99	88,04	— 0,05
„	2,9505	8,65	88,30	88,38	— 0,08
„	5,194	14,29	88,80	88,96	— 0,16
„	6,5775	17,47	89,10	89,28	— 0,18
„	10,567	25,32	89,85	90,09	— 0,24
„	13,321	29,95	90,30	90,55	— 0,25
„	22,8125	42,26	91,60	91,81	— 0,21
9,237	15,2865	58,91	93,26	93,51	— 0,25
5,320	„	71,33	94,58	94,78	— 0,20
2,897	„	82,09	95,74	95,88	— 0,14
1,398	„	90,45	96,67	96,74	— 0,07
0,2695	„	98,00	97,49	97,50	— 0,01
0,0000	„	100,00	97,71	—	—

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **5**, 601 und 1891, **8**, 577. — [2]) Beide Körper sind monoklin. Ihre Constanten sind nach Ber. chem. Ges. 1890, **23**, 2209 und 2211, unter Annahme der von Herrn Küster, Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **5**, 602 gewählten Stellung, bei welcher eine Combination (111), $(\bar{1}11)$, (001), (010) vorliegt, von mir neu berechnet worden:

C_5Cl_6O . . . $a:b:c = 0{,}6034:1:1{,}3349$ $\beta = 91^0\ 9{,}5'$
C_5Cl_5BrO . . $a:b:c = 0{,}6093:1:1{,}3884$ $\beta = 91^0\ 32{,}5'$.

Herr Küster hat (l. c.) die Constanten der ersten Substanz auf die zweite bezogen. Oder liegt eine Verwechselung in den Ber. chem. Ges. vor? Verdruckt ist daselbst nachweislich die Angabe (110) $(\bar{1}10)$, da sie heissen muss (110) $(1\bar{1}0)$.

α-Monochlorzimmtaldehyd, $C_6H_5.CH.CCl.CHO$,
α-Monobromzimmtaldehyd, $C_6H_5.CH.CBr.CHO$ (vgl. S. 173).

Angewandte Substanz		Molekel-Procente	Erstarrungstemperatur		
C_9H_7ClO	C_9H_7BrO	C_9H_7BrO	beobachtet	berechnet	Differenz
9,4852	0,0000	0,00	31,22	—	—
„	0,2171	1,81	32,28	31,91	+ 0,37
„	0,4373	3,58	33,35	32,59	+ 0,76
„	1,3808	10,48	37,28	35,24	+ 2,04
„	1,8592	13,62	39,02	36,44	+ 2,58
„	3,3072	21,91	43,12	39,62	+ 3,50
„	5,0686	30,07	46,80	42,75	+ 4,05
„	6,6973	36,23	49,44	45,11	+ 4,33
11,1114	11,4859	45,04	52,94	48,49	+ 4,45
9,8790	„	47,92	54,00	49,62	+ 4,38
8,3636	„	52,12	55,47	51,20	+ 4,27
7,6064	„	54,48	56,38	52,11	+ 4,27
6,4844	„	58,39	57,63	53,61	+ 4,02
5,5395	„	62,16	58,82	55,05	+ 3,77
4,6574	„	66,14	60,07	56,58	+ 3,49
3,9979	„	69,46	61,10	57,85	+ 3,25
3,0244	„	75,05	62,79	59,99	+ 2,80
1,8621	„	82,98	65,07	63,04	+ 2,03
1,1352	„	88,86	66,70	65,29	+ 1,41
0,6265	„	93,50	67,91	67,07	+ 0,84
0,2542	„	97,32	68,86	68,53	+ 0,33
0,0000	„	100,00	69,56	—	—

Die Uebereinstimmung in der letzten Reihe lässt zwar zu wünschen übrig; für die Abweichung ist aber eine genügende Erklärung gegeben. Herr Küster hat also volle Berechtigung, seine Resultate folgendermaassen zu formuliren:

„1. Der Schmelzpunkt eines isomorphen Gemisches ist nach der Mischungsregel berechenbar aus den Schmelzpunkten der Componenten. Auf solche Gemische oder Lösungen findet der allgemeine Satz über den Erstarrungspunkt von Lösungen keine Anwendung, weil die Voraussetzung für die Gültigkeit des letzteren Satzes, die Ausscheidung reinen Lösungsmittels, nicht zutrifft.

2. Schmelzflüsse isomorpher Gemische erstarren im Allgemeinen nicht ganz homogen; in den ersten Ausscheidungen herrscht die Substanz mit höherem Schmelzpunkt etwas vor, bei sehr nahe liegenden Schmelzpunkten aber augenscheinlich die mit grösserem Krystallisationsvermögen.“

Verfasser hat gewiss auch recht, wenn er mit den Worten schliesst:

„Alle bisher näher untersuchten physikalischen Eigenschaften isomorpher Gemische sind demnach rein additiver Natur, continuirliche Functionen der procentischen Zusammensetzung.“

Mischungen isodimorpher Körper.

Chemische, geometrische und physikalische Eigenschaften.

Gehören zwei Elemente derselben isomorphen Reihe oder zwei analoge Verbindungen dem nämlichen chemischen Typus an (d. h. enthalten diese Verbindungen bei analoger Zusammensetzung neben Elementen, die beiden gemeinsam sind, nur noch solche — oder zusammengesetzte Radicale —, die bei gleicher chemischer Function in dieselbe isomorphe Reihe gehören) und sind trotzdem und wider Erwarten einander nicht isomorph, so bilden sie Mischkrystalle von zwei (oder mehreren) Gestalten (vgl. S. 164, und 167). Solche Körper liefern Mischungen nicht nach allen Verhältnissen, sondern nur in beschränktem Maasse, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass in vielen Fällen, bei welchen in der Mischungsreihe eine Lücke, nicht aber unmittelbar ein Isodimorphismus nachgewiesen worden ist, diese letztere Eigenschaft dennoch versteckt besteht. Vermuthungen in diesem Sinne trifft man häufig in der Litteratur an, ebenso Voraussagungen über ein Bestehen von Isodimorphie-Beziehungen zwischen zwei Körpern, die für sich verschieden krystallisiren, d. h. entweder abweichende Symmetrieverhältnisse oder mindestens auf einander nicht zurückführbare geometrische Constanten besitzen, in ihren Mischungen aber zweigestaltig sind.

So äussert H. Kopp[1]): „Wo eine Substanz, die mit einer anderen gemischte Krystalle bilden kann, für sich in wesentlich anderer Form krystallisirt, als die der gemischten Krystalle und die der für sich krystallisirten anderen Substanz ist: da ist Dimorphismus der ersteren Substanz angezeigt“ und hält den Dimorphismus von $AgNO_3$ als erwiesen, weil dieses für sich rhombisch krystallisirte Salz mit dem rhomboëdrisch krystallisirenden $NaNO_3$ ebenfalls rhomboëdrische Mischkrystalle liefert.

In geometrischer Beziehung verhalten sich die Mischkrystalle der isodimorphen Körper wie direct isomorphe Substanzen, denn es sind nur die im directen Isomorphieverhältniss zu einander stehenden Modificationen, welche Mischungen mit einander eingehen. Ein gutes Beispiel liefern die monoklin krystallisirten Mischungen von Eisenvitriol und Bittersalz, an denen V. von Zepharovich[2]) folgende Constanten erhielt:

---

[1]) Ber. chem. Ges. 1879, **12**, 904. Frankenheim unterscheidet (Journ. f. pr. Chem. 1842, **26**, 286) von der „unmittelbaren“ Dimorphie eine „mittelbare“. Letztere offenbart sich dadurch, dass ein Körper, bei dem man mit einem anderen Isomorphie erwartet, eine von diesem abweichende Krystallform aufweist. Aehnlich unterscheidet C. v. Hauer (Verh. geol. Reichsanst. 1880, 186) eine „primäre“ und eine „secundäre“ Dimorphie. Im ersten Falle ist die Substanz an sich „in zwei verschiedenen Krystallgestalten aufzutreten“ befähigt, während im zweiten die Dimorphie „aus der Thatsache notorisch wird, dass eine Substanz nur im Gemenge mit einer zweiten in unveränderter Zusammensetzung auch den Raum einer anderen, als der ihr eigenthümlichen Krystallgestalt auszufüllen vermag“. — [2]) Sitzungsb. Akad. Wien 1879, **79**, Abth. 1, 195.

Zusammensetzung	Procentgehalt	$a:b:c$	β
$FeSO_4 . 7H_2O$	25,9 FeO	1,1828:1:1,5427	104° 15,5′
($^7/_9$ Fe, $^2/_9$ Mg) $SO_4 . 7H_2O$ . .	20,7 FeO 3,3 MgO	1,1814:1:1,5428	104° 19,5′
($^{11}/_{19}$ Fe, $^8/_{19}$ Mg) $SO_4 . 7H_2O$.	15,8 FeO 6,4 MgO	1,1799:1:1,5434	104° 26′

Somit nimmt mit abnehmendem Fe-Gehalt die Grösse der Axe a ab und diejenige der Axe c sowie des Winkels β zu.

Herrn J. W. Retgers gebührt das Verdienst, auch in diese Gruppe von Mischkrystallen durch seine schönen Arbeiten über das specifische Gewicht Klarheit gebracht zu haben. Er zeigte an einer Reihe von Beispielen, dass dimorphen Mischkrystallen, welche aus zwei Körpern von demselben chemischen Typus, aber auf einander nicht zurückführbarer Gestalt hervorgehen, in der That Isodimorphismus beider Componenten zu Grunde liegt. Er wies nach, dass die Componenten, die sich an der Bildung der Mischkrystalle betheiligen, die mit einander isomorphen Modificationen sind — die stabile Gestalt des einen Körpers und die labile des anderen — und dass sie zugleich mit allen ihren Eigenschaften in die Mischung eintreten. Er zeigte ferner, dass innerhalb jeder der beiden dimorphen Mischungsreihen zwischen dem Mischungsverhältniss und dem specifischen Gewicht eine strenge Proportionalität herrscht, wenn sich auch in jedem einzelnen Falle nur ein Theil der Mischungsreihe als existenzfähig erweist, d. h. die Mischungen nicht unbeschränkt, in allen Mengenverhältnissen in beiden Gestalten entstehen können[1]). Herr Retgers hat ausserdem isodimorphe Reihen studirt, deren Mischungen eine sehr erhebliche Lücke aufweisen, in welcher eine bestimmte Stelle von einem Doppelsalz, also einer Molekularverbindung beider Componenten nach festen Verhältnissen, eingenommen wird. Dabei zeigte es sich, dass manche Elemente in allen ihren Verbindungen isomorph sind; andere bald isomorph, bald isodimorph, je nach der Verbindung; manche wiederum in gewissen Verbindungen isodimorph ohne Doppelsalzbildung, in anderen mit Doppelsalzbildung.

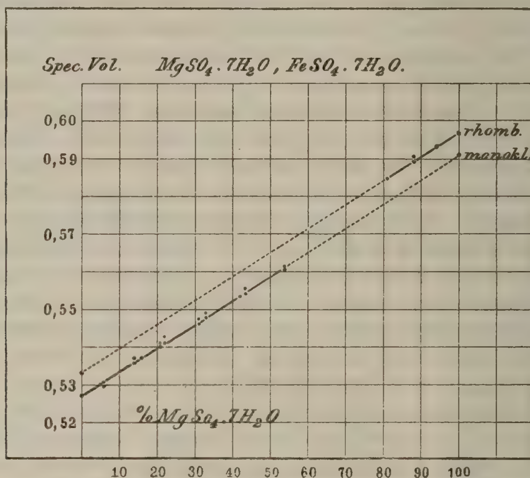
Eines der schönsten Beispiele von Mischungen isodimorpher Körper liefern die Salze $MgSO_4 . 7H_2O$ und $FeSO_4 . 7H_2O$, von denen das erstere stabil im rhombischen, das zweite im monoklinen System krystallisirt. Dass beide Salze auch labile Formen besitzen, und zwar jedes der Salze eine solche, die der stabilen des anderen isomorph ist, wurde namentlich durch die interessanten Versuche des Herrn Lecoq de Boisbaudran erwiesen (vergl. S. 44 und 45). Die Mischkrystalle sind theils rhombisch, wie das Mg-Salz, theils monoklin, wie das Fe-Salz. Dafür, dass in jeder der beiden Gruppen dieser Mischkrystalle beide Componenten von entsprechender Gestalt sind, dass in den rhombischen Mischkrystallen wirklich nicht der monokline Eisenvitriol und in den monoklinen Mischkrystallen nicht das rhombische Bittersalz vorkommt, hat nun Herr Retgers unwiderlegliche Nachweise erbracht. Mischten sich nämlich die beiden verschieden krystallisirten Salze, so wäre zu erwarten gewesen, dass das specifische Gewicht der Mischkrystalle sich von den specifischen Gewichten der beiden stabilen Salze ableiten liesse. Die

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **3**, 534; 1889, **4**, 593; 1890, **5**, 436; 1890, **6**, 205 bis 234. N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 132.

Beobachtung widerspricht indessen dieser Annahme; es zeigt sich vielmehr eine regelmässige Abweichung zwischen derselben und der Rechnung. Die Beobachtung zeigt nämlich, dass die specifischen Gewichte gleichgestaltiger Mischungen eine Continuität aufweisen, welche durch eine Gerade darstellbar ist. Die Verlängerung dieser Geraden trifft aber nicht denjenigen Punkt, welcher das specifische Gewicht der stabilen andersgestaltigen Modification bezeichnet, sondern einen anderen, der naturgemäss dem specifischen Gewicht der labilen gleichgestaltigen Modification entsprechen muss. So liess sich denn aus den specifischen Ge-

Fig. 5.



wichten der Mischungen das specifische Gewicht des monoklinen $MgSO_4 . 7H_2O$ und des rhombischen $FeSO_4 . 7H_2O$ ableiten. Die Werthe für die vier Salze sind folgende:

Specifisches Gewicht des rhombischen $MgSO_4 . 7H_2O$ = 1,677
" " " monoklinen " = 1,691
" " " rhombischen $FeSO_4 . 7H_2O$ = 1,875
" " " monoklinen " = 1,898

Legt man diese Werthe der Rechnung zu Grunde, so erhält man in beiden Mischungsreihen eine Continuität und, trotz der nicht unbeschränkten Mischungsfähigkeit beider Salze in beiden Gestalten sowie des Auftretens einer nicht unerheblichen Lücke, für beide Reihen eine Proportionalität zwischen dem specifischen Gewicht und den Mengenverhältnissen der Salze in der Mischung, wie nachstehende Tabelle und nebenstehende graphische Darstellung (Fig. 5) zeigen[1]:

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 3, 534. Einer Differenz von 0,001 im specifischen Gewicht entspricht eine solche von etwa 0,0003 im specifischen Volum.

$MgSO_4 . 7 H_2O$ und $FeSO_4 . 7 H_2O$.

Zusammensetzung in Gewichts-Proc. $MgSO_4 . 7 H_2O$	Specifisches Gewicht			Specifisches Volum		
	gefunden	berechnet	Differenz	gefunden	berechnet	Differenz
			Monokline Mischkrystalle.			
5,72	1,884	1,882	+ 0,002	0,5308	0,5315	— 0,0007
13,99	1,867	1,870	— 0,003	0,5356	0,5346	+ 0,0010
16,16	1,860	1,861	— 0,001	0,5373	0,5371	+ 0,0002
21,08	1,847	1,850	— 0,003	0,5415	0,5405	+ 0,0010
21,94	1,842	1,847	— 0,005	0,5429	0,5412	+ 0,0017
31,16	1,827	1,828	— 0,001	0,5474	0,5470	+ 0,0004
33,45	1,821	1,823	— 0,002	0,5492	0,5486	+ 0,0006
41,02	1,807	1,807	0	0,5533	0,5533	0
43,21	1,799	1,802	— 0,003	0,5558	0,5548	+ 0,0010
54,07	1,781	1,780	+ 0,001	0,5613	0,5617	— 0,0004
			Rhombische Mischkrystalle.			
81,22	1,711	1,711	0	0,5845	0,5845	0
88,16	1,697	1,698	— 0,001	0,5892	0,5889	+ 0,0003
94,16	1,687	1,687	0	0,5927	0,5927	0

Aus diesem Beispiele erhellt zugleich, dass die von Herrn Rammelsberg[1]) angenommenen festen stöchiometrischen Verhältnisse innerhalb der Mengen zweier zu Mischkrystallen sich vereinigenden Salze nicht statthaben. Herr Retgers schlägt vor „bei isodimorphen Mischungen die Labilität der instabilen Modification in Zahlen auszudrücken“ und zwar durch Angabe „des Maximalgehaltes der labilen Bestandtheile in den Mischkrystallen in Gewichtsprocenten“ [2]). Das vorstehend besprochene Beispiel würde sich dann etwa durch den Ausdruck:

monokl. 54,07 Proc. $MgSO_4 . 7 H_2O$ — $FeSO_4 . 7 H_2O$ 18,78 Proc. rhomb.

wiedergeben lassen.

Den Nachweis, dass bei den Mischungen der Vitriole auch in optischer Beziehung eine Continuität besteht, verdanken wir Herrn Wyrouboff[3]). Dieser Forscher untersuchte die Veränderung des optischen Axenwinkels der rhombischen Mischungen je zweier Vitriole, von denen der eine für sich rhombisch, der andere monoklin krystallisirt, und gelangte zu folgenden Zahlen, wobei $2E$ auf rothes Licht bezogen ist:

---

[1]) Pogg. Ann. 1854, **91**, 321 bis 354; vergl. auch S. 167. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **4**, 607. — [3]) Bull. soc. min. de France 1880, **3**, 73; vergl. auch Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 625.

Fe, Ni		Fe, Zn		Fe, Mg		Co, Ni		Co, Zn		Co, Mg	
Proc. Fe	2 E	Proc. Fe	2 E	Proc. Fe	2 E	Proc. Co	2 E	Proc. Co	2 E	Proc. Co	2 E
0	64° 41′	0	71° 3′	0	77° 45′	0	64° 41′	0	71° 3′	0	77° 45′
5,5	63° 1′	7,19	69° 55′	7,59	77° 0′	36,19	63° 35′	25,19	68° 28′	28,68	74° 52′
11,8	63° 0′	9,28	69° 8′	9,90	76° 35′	38,8	63° 0′				
21,7	62° 30′			17,07	75° 45′	39,33	61° 52′				
				20,30	74° 28′						

Aus allen sechs Reihen geht ausserdem noch die Thatsache hervor, dass mit Zunahme der Menge eines für sich monoklin krystallisirenden Salzes (Fe- bezw. Co-Vitriols) eine Abnahme des Winkels der optischen Axen der Mischkrystalle eintritt.

Des Weiteren untersuchte Herr Retgers die Reihe der Nitrate und Chlorate der einwerthigen Elemente und des Ammoniums und stellte fest das Bestehen isodimorpher Mischungen theils ohne, theils mit Doppelsalzbildung, in welchem letzteren Falle die Mischungen in der Regel nur recht beschränkte Mengen des einen Salzes führen.

Für $AgNO_3$ — rhombisch $a:b:c = 0,94:1:1,37$ und $NaNO_3$ — hexagonal-rhomboëdrisch $a:c = 1:0,8276$ ergiebt sich ein sehr geringer Maximalgehalt am Na-Salz in rhombischen Mischkrystallen, so dass sich das Mischungsschema

(hexagonal) 52,5 Proc. $AgNO_3$ — $NaNO_3$ 0,8 Proc. (rhombisch)

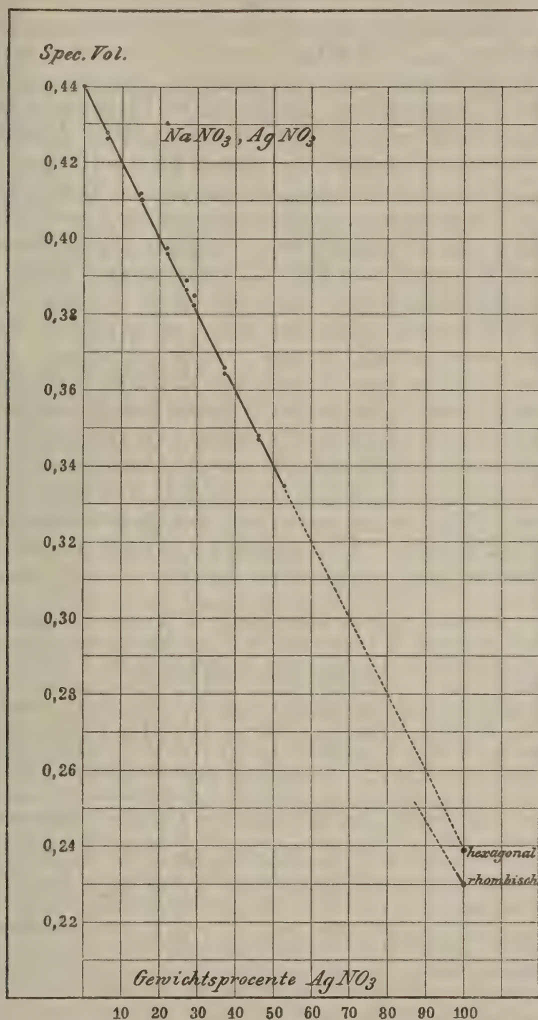
ergiebt, wobei aber die Proportionalität in der hexagonalen Mischungsreihe eine unzweifelhafte und weit zu verfolgende ist (vergl. auch die graphische Darstellung Fig. 6):

Zusammensetzung in Gewichts-Proc. $AgNO_3$	Specifisches Gewicht			Specifisches Volum		
	berechnet	gefunden	Differenz	berechnet	gefunden	Differenz
6,05	2,330	2,346	+ 0,016	0,4292	0,4264	— 0,0028
15,28	2,436	2,425	— 0,011	0,4105	0,4124	+ 0,0019
22,08	2,521	2,518	— 0,003	0,3967	0,3971	+ 0,0004
26,63	2,581	2,567	— 0,014	0,3875	0,3895	+ 0,0020
28,99	2,613	2,595	— 0,018	0,3827	0,3854	+ 0,0027
37,16	2,732	2,738	+ 0,006	0,3661	0,3652	— 0,0009
45,95	2,871	2,872	+ 0,001	0,3483	0,3482	— 0,0001
52,32	2,982	2,982	0	0,3353	0,3353	0

Auch hier, wie in der Reihe der Vitriole, ist der Berechnung der specifischen Gewichte der Mischungen neben demjenigen des hexagonalen

$NaNO_3$ 2,265 nicht dasjenige des rhombischen $AgNO_3$ 4,352, sondern das für das labile hexagonale $AgNO_3$ abgeleitete 4,19 zu Grunde gelegt worden.

Fig. 6.



Für KNO_3 und $NaNO_3$ ergab sich das Mischungsschema:

(hexagonal) 0,5 Proc. KNO_3 — $NaNO_3$ 0,5 Proc. (rhombisch);

für KNO_3 und $AgNO_3$:

rhombisch 0,59 : 1 : 0,70 } 0,3 Proc. $AgNO_3$ — KNO_3 0,5 Proc. { rhombisch 0,94 : 1 : 1,37

zugleich aber ein monoklin krystallisirendes Doppelsalz von der Zusammensetzung $KAg(NO_3)_2$ mit 62,73 Proc. des Ag-Salzes. Ganz ähnliche Verhältnisse, wie im letzteren Falle, zeigen ferner $AgNO_3$ und NH_4NO_3, welche ebenfalls Mischungen mit sehr geringem Gehalte am anderen Salze liefern und in der Mitte ein Doppelsalz, $NH_4Ag(NO_3)_2$. Zu isodimorphen Mischungen rechnet Herr Retgers ausserdem die aus NH_4NO_3 mit $NaNO_3$ und NH_4NO_3 mit KNO_3 [1]) entstehenden.

Unter den Chloraten der einwerthigen Elemente studirte Herr Retgers besonders eingehend die isodimorphen Mischungen des regulär-tetartoëdrischen $NaClO_3$ und des tetragonalen $AgClO_3$. Diese Mischungen wurden schon vor vielen Jahren von Herrn Rammelsberg dargestellt und später von Herrn O. Lehmann [2]) untersucht. Dem letztgenannten Forscher gelang bei dieser Gelegenheit auch der Nachweis der Dimorphie des $AgClO_3$, d. h. die Erzeugung einer regulär krystallisirenden Modification. Für die Dimorphie des $NaClO_3$, welchem eine zweite hexagonal-rhomboëdrische Modification zukommt, hat Herr Mallard Beweise erbracht [3]). Die Mischungen erweisen sich, entsprechend den stabilen Gestalten beider Salze, theils regulär, theils tetragonal, je nach dem potentiellen Vorherrschen der einen oder anderen Verbindung in der Mischung. Herrn Retgers gelang es indessen nur, die regulär krystallisirenden Mischungen bis zu einem Maximalgehalt von 18,20 Proc. Silberchlorat zu untersuchen, während die specifischen Gewichte der tetragonalen Mischkrystalle bis zum Maximalgehalt von 28,5 Proc. $NaClO_3$ ihrer erheblichen Höhe wegen nicht mit der gewünschten Genauigkeit genommen werden konnten. Das specifische Gewicht des $NaClO_3$ wurde zu 2,490, dasjenige des tetragonalen $AgClO_3$ zu 4,40 bestimmt, und

---

[1]) Auf S. 621 Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **4** betont der genannte Forscher mit Unrecht, dass es nicht gelingt, NH_4NO_3 in rhomboëdrischer Gestalt darzustellen: Vergl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 106, welcher auch polymorphe Mischungen von NH_4NO_3 mit KNO_3 (die eine zweite rhombische Modification des KNO_3 vermuthen lassen), dieses mit $NaNO_3$ und dieses letzteren mit $AgNO_3$ erhielt: Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 232. — Herr Retgers sucht den Beweis zu führen, dass $RbNO_3$ und $CsNO_3$ nicht hexagonal seien, sondern rhombisch, wie KNO_3. Dass hexagonale Krystalle in Platten parallel zur optischen Axe in convergent-polarisirtem Lichte nur einen „einfachen Wechsel von Hell und Dunkel bei Drehung des Objectes“ aufweisen, ist nicht richtig. Jedermann ist in der Lage, sich bei Verwendung z. B. einer Beryllplatte parallel zur optischen Axe von dem Gegentheil zu überzeugen und genau die Erscheinung wahrzunehmen, welche Herr Retgers für zweiaxige Krystalle in Anspruch nimmt und also schildert: „man sieht deutlich ein schwarzes Kreuz, das sich bei Drehung des Objecttisches in zwei Hyperbeln öffnet.“ Bis auf Weiteres dürfen demnach die Nitrate von Rb und Cs unter den hexagonalen Krystallen belassen werden. In einem späteren Zusatz (Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **5**, 351, Anm.) führt Herr Retgers als ferneren Beweis für die Zweiaxigkeit des $RbNO_3$ an, dass sich das Kreuz in einer Platte senkrecht zur Verticalaxe bei Drehung öffnet. Unter solchen Umständen müsste man freilich auch den Beryll und manchen anderen Körper für rhombisch halten. Mit den Nitraten der einwerthigen Elemente hat sich auch Herr Ditte beschäftigt (Ann. chim. phys. 1886 [6], **8**, 418) und festgestellt, dass $AgNO_3$ mit $NaNO_3$ und $LiNO_3$ rhomboëdrische Mischkrystalle in veränderlichen Verhältnissen (im ersten Falle bis zum Gehalt von 52,57 Proc. $AgNO_3$) liefert, dagegen mit NH_4NO_3, KNO_3, $RbNO_3$ und wahrscheinlich auch mit $CsNO_3$ nur Doppelsalze im Verhältniss 1 : 1. Irrthümlich werden diese Doppelsalze als rhombisch (dérivant d'un prisme rhomboïdal droit) bezeichnet. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 383. — [3]) Bull. soc. minér. de Fr. 1884, **7**, 349.

das des regulären $AgClO_3$, unter Zugrundelegung von 15 specifischen Gewichten von Mischkrystallen, zu 4,21 berechnet. In nachstehender Tabelle sind die Resultate der Untersuchung zusammengestellt.

Zusammensetzung in Gewichts-Proc. $AgClO_3$	Specifisches Gewicht			Specifisches Volum		
	berechnet	gefunden	Differenz	berechnet	gefunden	Differenz
3,07	2,521	2,513	— 0,008	0,3966	0,3979	+ 0,0013
4,73	2,539	2,531	— 0,008	0,3939	0,3951	+ 0,0012
5,77	2,550	2,545	— 0,005	0,3921	0,3929	+ 0,0008
6,50	2,558	2,548	— 0,010	0,3909	0,3925	+ 0,0016
10,08	2,597	2,594	— 0,003	0,3851	0,3855	+ 0,0004
13,53	2,636	2,627	— 0,009	0,3793	0,3807	+ 0,0014
15,80	2,662	2,665	+ 0,003	0,3757	0,3752	— 0,0005
17,36	2,680	2,680	0	0,3731	0,3731	0

Das Mischungsschema ist:

(regulär) 18,2 Proc. $AgClO_3$ — $NaClO_3$ 28,5 Proc. (tetragonal).

Weniger vollkommen mischen sich das monokline $KClO_3$ und das tetragonale $AgClO_3$, indem Mischungen nur in der Nähe der reinen Salze entstehen, in Krystallen, welche kaum von denjenigen der Componenten zu unterscheiden sind, während in der Mitte das tetragonale Doppelsalz $KAg(ClO_3)_2$ mit 60,99 Proc. $AgClO_3$ sich bildet. In äusserst beschränktem Maasse liefern auch $KClO_3$ und $NaClO_3$ Mischkrystalle.

Die beiden Mischungsformeln sind beiläufig:

(monoklin) 0,5 Proc. $AgClO_3$ — $KClO_3$ 0,5 Proc. (tetragonal)[1]),
(regulär) 0,5 „ $KClO_3$ — $NaClO_3$ 0,5 „ (monoklin).

Grosse Analogieen zeigen, wie aus den Beobachtungen des Herrn Mallard[2]) hervorgeht, die Chlorate, Bromate und Jodate mit den Nitraten der einwerthigen Elemente insofern, als viele von denselben zu einander in einer Beziehung der Isodimorphie (oder richtiger Isopolymorphie) stehen und in gewissen Fällen Mischkrystalle mit einander liefern. Es wurden erhalten solche von $NaClO_3$ und $NaNO_3$ in rhomboëdrischer Form und mit einem Gehalt an ersterem Salze bis zu 22,5 Proc.; ferner von $KClO_3$ mit $NaClO_3$ (mit einem Gehalt von 22,1 Proc. des letzteren Salzes) und mit KNO_3 (dessen Gehalt bis zu 25 Proc. betrug) in monokliner Form[3]). — Die Beobachtungen des Herrn Mallard sind deswegen besonders werthvoll, weil sie im Stande sind, Fälle von Isomorphie aufzudecken, welche sich bei einer krystallographischen Untersuchung der stabilen, mit einander nicht vergleichbaren Modificationen analog zusammengesetzter Verbindungen nicht ahnen lassen. Die Isopolymorphie der Chlorate und Nitrate, wie sich dieselbe aus den Mischkrystallen folgern lässt, beweist ausserdem,

[1]) Herr O. Lehmann (Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 384) hat silberreiche Mischungen dieser beiden Salze ausser in tetragonaler, auch in regulärer Form erhalten. — [2]) Bull. soc. minér. de Fr. 1884, **7**, 352, 355. — [3]) Die Mischkrystalle von $KClO_3$ und $NaClO_3$ bezeichnet Herr Mallard als rhomboëdrisch und optisch zweiaxig zugleich.

dass unter gewissen Umständen dem N dieselbe Rolle, wie dem Cl und den anderen Haloiden zukommt.

Ueberblicken wir nun die vor dem Erscheinen der Arbeiten der Herren Mallard und Retgers bekannt gewordenen Fälle des Zusammenkrystallisirens von Stoffen und Verbindungen, die gleiches Verhalten bezw. gleichen chemischen Typus, aber in ihren stabilen Modificationen nicht übereinstimmende Gestalten aufweisen.

Schwefel und Selen krystallisiren, nach den Beobachtungen von G. vom Rath und Herrn Bettendorff[1]) und denjenigen von Herrn Muthmann[2]), in wechselnden Mengen in Mischkrystallen. Die beiden erstgenannten Forscher beobachteten zweierlei Gestalten: eine monokline, wenn das Selen ein Drittel übersteigt, und eine rhombische, wenn der Schwefel mindestens zwei Drittel des Gesammtgewichtes ausmacht. Die monoklinen Krystalle konnten weder auf die Gestalt des Selens noch auf die einzige damals bekannte monokline Form des Schwefels zurückgeführt werden, während die rhombischen Mischungen mit der Form des rhombischen Schwefels übereinstimmten. Herr Muthmann, welchem es glückte, sowohl vom Schwefel als auch vom Selen die labilen Modificationen zu erhalten und krystallographisch zu untersuchen, stellte auch zweierlei Mischkrystalle des monoklinen Systems dar und stellte fest, dass die einen Mischkrystalle, die bis zu 95 Proc. Se enthielten, mit der einen Modification des Selens übereinstimmen:

Mischkrystalle . . .	$a:b:c$	$= 1,5925:1:1,5567$	$\beta = 105^0\,29'$
1. Modif. des Selens .	„	$= 1,6349:1:1,6095$	$\beta = 104^0\;\;2'$

während die anderen der dritten Modification des Schwefels gleichen und mit den von G. vom Rath dargestellten Mischkrystallen übereinstimmen:

Mischkrystalle . . .	$a:b:c$	$= 1,0614:1:0,7046$	$\beta = 91^0\,18'$
3. Modif. d. Schwefels	„	$= 1,0609:1:0,7094$	$\beta = 91^0\,47'$

Trotzdem gegenwärtig fünf Modificationen des Schwefels und drei des Selens bekannt sind, findet sich unter ersteren keine, die den ersten Mischkrystallen und unter den letzteren keine, die den zweiten Mischkrystallen entspräche. Die Frage ist demnach noch immer nicht vollkommen aufgeklärt. Rhombische Mischkrystalle wie die, welche vom Rath und Herr Bettendorff beschrieben und denen beiläufig die Zusammensetzung SeS_5 zukommt, erwähnt Herr Muthmann nicht.

Nach Herrn Wyrouboff[3]) sind auch $(NH_4)_2SO_4$ und $(NH_4)_2CrO_4$ befähigt, isomorphe Mischungen zu liefern. Die Krystalle sind entweder monoklin wie das Chromat oder rhombisch wie das Sulfat. In der Mitte besteht eine Lücke. Das Mischungsschema ist:

(monoklin) 14 Proc. $(NH_4)_2SO_4$ — $(NH_4)_2CrO_4$ 50 Proc. (rhombisch).

Berylliumsulfat $BeSO_4.4H_2O$ tetragonal $a:c = 1:0,9461$ und Berylliumselenat $BeSeO_4.4H_2O$ rhombisch $a:b:c = 0,9602:1:0,9027$ liefern nach den Untersuchungen des Herrn Haldor Topsöe[4]) Mischungen,

---

[1]) Pogg. Ann. 1870, **139**, 329. Vergl. auch Rathke, Ann. Chem. Pharm. 1869, **152**, 188 und Pogg. Ann. 1870, **141**, 590. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1890, **17**, 357 ff. — [3]) Bull. soc. franç. de Minér. 1890, **13**, 85; vergl. Muthmann, Ber. chem. Ges. 1889, **22**, 2032. — [4]) Sitzungsb. Akad. Wien 1872, **66**, Abth. 2, 15.

welche tetragonal sind, wenn auf 1 Atom Se mindestens 7,33 Atome S kommen, dagegen in rhombischen Gestalten auftreten, sobald sie auf 1 Atom Se höchstens 3,95 Atome S enthalten. Mischkrystalle mit dazwischen liegendem Gehalt an S kommen nicht zu Stande, so dass eine merkliche Lücke (jedoch ohne Doppelsalzbildung) vorhanden ist. Nach dem von Herrn Retgers vorgeschlagenen Labilitätsschema würden die hier herrschenden Verhältnisse den Ausdruck

(tetr.) 14,73 Proc. $BeSeO_4 . 4 H_2O$ — $BeSO_4 . 4 H_2O$ 75,74 Proc. (rhomb.)

erhalten. Bemerkenswerth ist es, dass die Mischkrystalle weder geometrisch noch optisch (bezüglich des Winkels der optischen Axen) irgendwie merklich von den entsprechenden gleichgestaltigen Krystallen der reinen Salze abweichen.

Herr Lecoq de Boisbaudran hat in seiner bereits mehrfach angezogenen wichtigen Arbeit „sur la sursaturation“ [1]) eine grosse Anzahl sowohl reiner Sulfate der Mg-Fe-Reihe als auch isodimorpher Mischungen derselben studirt und gezeigt, dass durch Variiren der Mengenverhältnisse und der Temperatur aus übersättigten Lösungen Salze mit 5, 6 und 7 H_2O entstehen können, und zwar mit 5 H_2O in Gestalten des triklinen Systems, mit 6 H_2O in solchen des tetragonalen und monoklinen, mit 7 H_2O in solchen des rhombischen und monoklinen Systems. Es sind sonach fünf verschiedene „Typen“ von Krystallen. Ausser Mischkrystallen, deren Gestalt der stabilen Gestalt einer der Componenten entspricht, konnten auch solche erzeugt werden, deren Form bei beiden Componenten nur als eine labile auftritt. — Man erinnere sich hierbei der längst bekannten monoklinen Mischkrystalle $(Cu, Zn)SO_4 . 7 H_2O$. — Neben einander entstehen unter gewissen Bedingungen Mischkrystalle von zwei Typen, welche beide unbeständig sind. So sind sowohl für Nickelsulfat als auch für Zinksulfat die Typen „tetragonal mit 6 H_2O“ und „monoklin mit 7 H_2O“ labil, jedoch ist ersterer für Ni, der zweite für Zn der beständigere. Herrscht Ni in der Lösung vor, so entsteht der erste, ist umgekehrt Zn im Uebergewicht, so bildet sich der zweite. Bei gewissen Mengenverhältnissen halten sich beide Typen das Gleichgewicht und sind dann diese Mengen „krystallogenetisch äquivalent“. „On peut définir l'équivalent cristallogénique d'un sel par rapport à un autre sel donné et à deux modifications déterminées: Le poids de sel qu'il faut introduire dans le mélange pour que les deux types incompatibles puissent se déposer avec une égale facilité à la température indiquée.“ Logisch folgt daraus: „Si les types suivent le même ordre de stabilité dans les deux sels, on ne peut pas égaliser deux

[1]) Ann. chim. phys. 1869 [4], **18**, 246 bis 304. Von älteren Arbeiten, die sich mit diesem Gegenstande befassten, sind ausser den bereits citirten von Leblanc, Bernhardi, Beudant, Mitscherlich u. A. zu nennen: Lefort, Ann. chim. phys. 1848 [3], **23**, 95; Nicklès, ibid. p. 104; Rammelsberg, Pogg. Ann. 1854, **91**, 321; Weltzien, Ann. Chem. Pharm. 1854, **91**, 293. Für die Löslichkeit der Vitriole und ihrer Doppelsalze mit den Alkalien vergl. Tobler, Ann. Chem. Pharm. 1855, **95**, 193. Mischungen von Vitriolen mit Selenaten hat zum Gegenstande einer Untersuchung Herr Emil Wohlwill gemacht und die Resultate in einem mustergültig geschriebenen Aufsatze in Ann. Chem. Pharm. 1860, **114**, 169 und seiner Dissertation „Ueber isomorphe Mischungen der selensauren Salze“, Göttingen 1860 niedergelegt.

d'entre eux en faisant varier la composition du mélange" (vergl. l. c. S. 277, Anm.). Was hier als „krystallogenetisch" bezeichnet wird, ist im Obigen mehrfach mit dem Ausdruck „potentiell" wiedergegeben worden, mag es sich auf Uebergewicht oder „Aequivalenz" beziehen, welche von absoluten und definirten Mengenverhältnissen durchaus unabhängig sind.

Aehnlich wie $CuSO_4 . 5 H_2O$ und $FeSO_4 . 7 H_2O$ und die dem letzteren analog zusammengesetzten Vitriole bald mit 5, bald mit 7 Molekeln Wasser zu Mischungen zusammentreten, scheinen sich auch zwei von Herrn Fock[1]) studirte Doppelsalze von Thallium und Indium in ihren Mischungen zu verhalten. Dimorphe Mischungen sind zwar nicht beobachtet worden, hingegen solche mit einem dem einen der beiden Salze zukommenden Wassergehalt. Für sich haben sie die Zusammensetzung $3 KCl . InCl_3 . 1^1/_2 H_2O$ bezw. $3 KCl . TlCl_3 . 2 H_2O$, während die Mischungen der Formel $3 KCl . (In, Tl)Cl_3 . 1^1/_2 H_2O$ entsprechen. Da die Charaktere der beiden reinen Salze und ihrer Mischkrystalle (mit 17,40 bis 18,21 Proc. Gehalt am Indiumsalz) folgende sind:

$3 KCl . InCl_3 . 1^1/_2 H_2O$	tetragonal $a:c$	= 1:0,8187
$3 KCl . TlCl_3 . 2 H_2O$	„ „	= 1:0,7913
$3 KCl . (In, Tl)Cl_3 . 1^1/_2 H_2O$ . . .	„ „	= 1:0,7974

so ist anzunehmen — und Herr Fock hat logischer Weise diese Annahme gemacht —, dass es noch ein reines Thalliumsalz mit $1^1/_2 H_2O$ geben muss, dessen Formen von denjenigen des mit $2 H_2O$ krystallisirenden Salzes nicht sehr verschieden sind, oder, wie wir besser sagen wollen, welches mit dem letzteren morphotrop ist.

Bekanntlich krystallisirt $PbMoO_4$ als Wulfenit tetragonal ($a:c = 1:1,5771$) und $PbCrO_4$ als Krokoït monoklin ($a:b:c = 0,9603:1:0,9181$, $\beta = 102^0 33'$). Herrn H. Schultze[2]) ist es gelungen, Mischungen beider darzustellen, die für die Isodimorphie beider Salze sprechen. Es entstanden theils tetragonale, theils monokline Mischkrystalle; merkwürdiger Weise waren die ersteren dunkler roth gefärbt als der Krokoït, während die letzteren, trotz vorherrschender Chromsäure, gelbe Farben besassen. Die procentische Zusammensetzung war folgende:

	Tetragonal			Monoklin	
	I	II	III	IV	V
$PbMoO_4$	74	66	58	27	10 Proc.
$PbCrO_4$	26	34	42	73	90 „

Mischungen, welche mehr als 27 Proc. und weniger als 58 Proc. $PbMoO_4$ enthielten, konnten nicht erhalten werden, so dass auch hier, wie

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1881, 6, 171. Vergl. die Kritik des Herrn Wyrouboff in Bull. soc. minér. de Fr. 1882, 5, 32 und das Referat über letztere in Zeitschr. f. Kryst. 1884, 8, 644. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 1863, 126, 49. Herr Schultze giebt an, in tetragonaler Form das Ca-, Ba-, Sr- und Zn-Molybdat, sowie das Sr- und Cu-Wolframat, in monokliner Form das Cd, Co-, Ni-, Fe- und Mn-Molybdat erhalten zu haben. Das Ni- und das Co-Wolframat hält er für rhombisch, was wenig wahrscheinlich ist. Dass das Zn-Molybdat tetragonal krystallisirt, ist recht befremdlich und bedarf einer Bestätigung. Für die anderen tetragonalen Molybdate vergl. Th. Hiortdahl, Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 411.

bei allen genauer studirten isodimorphen Mischungen eine Lücke zu verzeichnen ist. Das Mischungsschema würde lauten:

(tetragonal) 42 Proc. $PbCrO_4$ — $PbMoO_4$ 27 Proc. (monoklin).

Herr Rammelsberg[1]) hat es wahrscheinlich gemacht, dass in manchen Legirungen, z. B. von Cu und Zn, Cu und Sn, Au und Sn, Fe und Sn, Zn und Sb, Au und Sb, Au und Hg u. s. w. zum Theil isodimorphe Mischungen vorliegen. Zu weit gegangen ist es jedoch entschieden zu behaupten, dass Minerale wie Smaltin, Tesseralkies, Nickelin, Breithauptit isomorphe bezw. isodimorphe Mischungen, Legirungen von Co und Ni mit As und Sb seien.

Unzweifelhaft giebt es auch unter den Mineralen eine ganze Reihe solcher, welche in die eben besprochene Kategorie der isodimorphen Mischungen einzureihen wären, ebenso wie andere, welche unter die isomorphen Mischungen im engeren Sinne gehören. Da ein Experimentiren mit solchen meist widerstandsfähigen und widerspenstigen Körpern, wie es die Minerale sind, nicht gut durchführbar ist, so ist die Frage über die Zugehörigkeit der betreffenden Minerale zu der einen oder anderen Gruppe nur mit einiger Wahrscheinlichkeit und nur selten mit aller Sicherheit zu entscheiden.

Zu den direct isomorphen Mischungen dürften z. B. gehören: die rhomboëdrischen Carbonate, welche Mg, Fe, Mn, Zn neben einander führen; die Pyromorphite, Mimetesite, Vanadinite, Verbindungen von der gemeinsamen Formel $Pb_5 M_3 O_{12} Cl$, in welcher sich als M Phosphor, Arsen und Vanadin vertreten; viele andere gemischte Phosphate und Arsenate; Kalinatronfeldspathe, bestehend aus wechselnden Mengen Mikroklin $KAlSi_3O_8$ und Albit $NaAlSi_3O_8$ [2]) u. s. w. Ob diese Verbindungen sich alle unbeschränkt oder z. Thl. nur im beschränkten Maasse mischen, wie es Herr Retgers für die direct isomorphen Dihydrophosphate des Kaliums und Ammoniums KH_2PO_4 und $NH_4.H_2PO_4$ (vergl. S. 187) wahrscheinlich gemacht hat, lässt sich mit Sicherheit nicht feststellen. Unter die letzteren wären jedenfalls zu setzen: die calciumhaltigen Wulfenite[3]), die bleihaltigen Aragonite (Tarnowitzit)[4]), die eisenhaltigen Enstatite (Bronzite, Hypersthene), bei denen das dem $MgSiO_3$ entsprechende andere Endglied $FeSiO_3$ in reinem Zustande noch nicht bekannt ist; molybdänhaltige Scheelite ($CaWO_4$)[5]) u. s. w.

Zu den isodimorphen Mischungen unter den Mineralen sind wohl zu rechnen: die chromhaltigen Wulfenite ($PbMoO_4$) (vergl. vor. S.), die calciumhaltigen Cölestine[6]), die zinkhaltigen Aragonite[7]), die Mg-haltigen Calcite und Ca-haltigen Magnesite [mit Doppelsalzbildung = Dolomit

---

[1]) Journ. pr. Chem. 1863, **89**, 393. — [2]) Vergl. A. Beutell, Beiträge zur Kenntniss der schlesischen Kalinatronfeldspathe. Zeitschr. f. Kryst. 1883, **8**, 351. — [3]) Vergl. V. von Zepharovich, Zeitschr. f. Kryst. 1883, **8**, 583. — [4]) Vergl. C. Langer, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **9**, 196, woselbst auch die frühere Litteratur. — [5]) H. Traube, N. Jahrb. f. Min. 1890, Beil.-Bd. **7**, 232; W. H. Melville, Am. J. sci 1891 [3], **41**, 138 (Powellit = Scheelit mit 62,07 Proc. MoO_3 und 10,86 Proc. WO_3). — [6]) Vergl. Arzruni, Zeitschr. d. geol. Ges. 1872, **24**, 477 bis 492, und Ber. d. chem. Ges. 1872, **5**, 1043. Baerwald, Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 228. — [7]) Vergl. H. Traube, Zeitschr. f. Kryst. 1889, **15**, 410.

$MgCa(CO_3)_2$] [1]), vielleicht die Rhodonite $MnSiO_3$ wegen ihres Fe-Gehaltes, die Braunite $MnMnO_3$ wegen ihres Si-Gehaltes [2]), die Zirkone, welche anscheinend eine Neigung zur Bildung einer Molekularverbindung $ZrSiO_4$ besitzen [3]). Jedenfalls zeichnen sich alle die hier erwähnten Fälle, bis auf das erste Beispiel der Cr-haltigen Wulfenite, durch äusserst beschränkte Mischungsfähigkeit aus. Vielleicht gehören auch hierher die Minerale: Jalpait (regulär) und Stromeyerit (rhombisch) — beides Silberkupfersulfid bald mit Vorherrschen des einen, bald des anderen Metalls, also $(Ag, Cu)_2S$ und $(Cu, Ag)_2S$; Sylvanit (monoklin) und Krennerit (rhombisch), welchen die Formel $(Au, Ag)Te_2$, aber mit wechselndem Gehalt der beiden Metalle zukommt.

Dass die Verhältnisse nicht immer so einfach liegen, wie in den von Herrn Retgers dargestellten Fällen, lehrt das Beispiel des Alstonits und Barytocalcits. Letzterer, als Doppelsalz von der constanten Zusammensetzung $BaCaC_2O_6$, krystallisirt monoklin, also vollkommen abweichend von den rhombischen Componenten; während in dem Alstonit, nach allgemeiner Annahme, die beiden direct isomorphen Verbindungen $CaCO_3$ und $BaCO_3$ (Aragonit und Witherit) in wechselnden Verhältnissen [4]) zu isomorphen Mischungen zusammentreten. Herr Retgers erwähnt Doppelsalzbildung nur bei isodimorphen Körpern, nicht aber bei direct isomorphen, wie sie in unserem Falle vorliegen. Oder man müsste für $BaCO_3$ eine Dimorphie annehmen, und zwar zwei rhombische Modificationen, von denen die eine dem Aragonit noch näher stünde als der Witherit und sich im Alstonit wiederfände. Zur Aufstellung solcher Hypothese geben indessen die Beobachtungen keinen Anlass und zu der Aufrechterhaltung derselben keine Stütze.

Ebenso wenig aufgeklärt sind die Beziehungen der Arsenkiese von wechselnder Zusammensetzung zu einander und zu dem Markasit (FeS_2) und dem Löllingit ($FeAs_2$). Manche sehen die ersteren als Mischungen der beiden reinen Verbindungen an, Andere dagegen betrachten sie als ein normales Doppelsalz von der Zusammensetzung $FeAsS$. Ungezwungen lassen sich Markasit und Löllingit nicht als isomorph betrachten, ihrer zu sehr von einander abweichenden geometrischen Constanten wegen. Andererseits entsprechen die Arsenopyrite durchaus nicht der Zusammensetzung $FeAsS$ und dürfen also nicht als Doppelsalz von constantem chemischen Charakter gelten. Die Untersuchungen haben vielmehr gezeigt [5]), dass der As- und der S-Gehalt variabel ist, dass er sich aber auch nicht auf Mischungen von FeS_2 und $FeAs_2$ beziehen lässt. Zugleich zeigte es sich, dass der Wechsel in den Mengen an Arsen und Schwefel proportional ist mit der Grösse der Krystallwinkel bezw. den geometrischen

---

[1]) J. W. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **6**, 227 und N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 132. — [2]) G. Rose, Pogg. Ann. 1864, **121**, 318. — [3]) G. Rose, Pogg. Ann. 1859, **107**, 602 und Marignac, Ann. chim. phys. 1860 [3], **60**, 259. — [4]) Vergl. A. Becker, Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 222. Ueber Mischungen von $CaCO_3$ und $SrCO_3$ (Emmonit) vergl. A. Cathrein, Zeitschr. f. Kryst. 1888, **14**, 366. — [5]) Vergl. Arzruni, Zeitschr. f. Kryst. 1878, **2**, 430; Arzruni und Baerwald, ibid. 1883, **7**, 337; Magel, Ber. Oberhess. Ges. Natur- und Heilkunde 1883, **22**, 297. Auf das Spitzerwerden des (wahren) Prismenwinkels (110) . ($1\bar{1}0$) der rhombischen Schwefelarsenkiese mit zunehmendem Schwefelgehalt machte schon Herr F. Sandberger (Sitzungsb. Akad. München, math.-naturw. Klasse 1873, 139) aufmerksam.

Constanten, indem einer Zunahme der Axe *a* (Brachydiagonale) um 0,00001 eine solche von 0,00236 Proc. Schwefel entspricht, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist. Der Schwefelgehalt der mittleren Glieder der Reihe ist durch Interpolation aus demjenigen der beiden äusseren berechnet worden.

Fundort	Axe *a*	Schwefelgehalt	
		gefunden	berechnet
		Proc.	Proc.
Reichenstein	0,67092	18,051	—
Hohenstein	0,67725	19,585	19,547
Ehrenfriedersdorf	0,67811	19,761	19,748
Auerbach (Typ. II)	0,67830	19,911	19,795
„Plinian“	0,67960	20,08	20,099
Sala	0,68066	20,41	20,350
Auerbach (Typ. I)	0,68185	20,639	20,530
Joachimsthal	0,68215	20,52	20,701
Freiberg	0,68279	20,831	20,852
Binnenthal	0,68964	22,472	—

Herr Retgers[1]) meint, dass die Arsenkiese weder mit Markasit noch mit Arseneisen isomorph seien, sondern isolirt stehen, als Doppelsalz FeSAs, während Markasit höchstens bis zu 4,39 Proc. As und Löllingit im Maximum 7,22 Proc. S enthält[2]); dass letzteres Mineral nicht einmal im Verhältniss der Morphotropie zu den beiden ersten stehe, welche unter sich eine solche Beziehung aufweisen. Gegen diese Ansicht lässt sich einwenden, dass Löllingit ebenso gut dem Arsenopyrit gegenüber als morphotrop aufgefasst werden kann, wie der Markasit, denn es ist:

Löllingit . . . . $a:b:c$ = 0,6689 : 1 : 1,2331 [3])
Arsenopyrit . . . . . . „ = 0,6709 : 1 : 1,1888 bis
0,6896 : 1 : 1,1942
Markasit . . . . „ = 0,7623 : 1 : 1,2167 [4]).

Die in der Tabelle zum Ausdruck kommende Proportionalität lässt sich nicht wegleugnen, am wenigsten durch die Annahme des Herrn Retgers: „Die sehr seltenen Arsenkiese nach anderer Zusammensetzung (als FeAsS) werden, wie ich glaube, als inhomogene Mischungen (z. B. Umwachsungen von FeSAs um einen FeS_2-Kern) aufgefasst werden müssen“ [5]). Es wäre höchst merkwürdig, wenn gerade die krystallisirten und für die Messung geeignetsten Varietäten, welche zum geringsten Theile der Zusammensetzung des Doppelsalzes entsprechen, inhomogene Mischungen sein sollten, während die derben Varietäten, welche, beiläufig bemerkt, durchweg noch andere Metalle und oft noch Antimon und Wismuth führen, der theoretischen Zusammensetzung genügten!

---

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **6**, 233; N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 151. — 2) Rammelsberg, Handb. f. Mineralchemie, 2. Aufl., 1875, 28 u. 58, Erg.-Heft 1886, 12. — 3) Nach Groth, Tabell. Uebers. 3. Aufl., 1889, 19. — 4) Gehmacher, Zeitschr. f. Kryst. 1888, **13**, 245. — 5) Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **6**, 234.

Einen erfolgreichen Schritt weiter, um die Zusammensetzung der Arsenkiese aufzuklären, hat neuerdings Herr Mats Weibull[1]) gemacht. Danach entsprächen die reinen Arsenkiese in der That der allgemeinen Formel $Fe(As, S)_2$, während die von letzterer abweichend zusammengesetzten sich durch nachweisbare und nachgewiesene Beimengungen von Magnetit, Pyrrhotin und anderen Mineralen erklären lassen. Die Mischungen finden aber nicht in jedem Verhältniss statt und leiten sich nicht von Markasit und Löllingit ab, sondern gruppiren sich um das von Herrn Weibull als „Normalarsenkies“ bezeichnete Doppelsalz $FeAsS$, in welchem höchstens 10 Proc. durch Markasit oder höchstens 4 Proc. durch Löllingit ersetzt werden können. Als Menge des Schwefels, welche eine gleichsinnige Veränderung der a-Axe um 0,00001 hervorruft, stellt der genannte Forscher auf Grund eigener Beobachtungen 0,0026 Proc. fest, statt der oben angeführten von 0,00236 Proc., und berechnet unter Annahme des alten und ungenauen Hausmann'schen Werthes 0,752 für die a-Axe des Markasits diejenigen Axenlängen, welche bestimmten Mischungen entsprechen. Unaufgeklärt bleibt aber hierbei wie zuvor die Beziehung der Constanten des Markasits und des Löllingits zu den um den „Normalarsenkies“ sich schaarenden Mischungen, denn aus den Zahlen, welche die gegenseitige Abhängigkeit zwischen der Länge der Axe a und dem Procentgehalt des Schwefels ausdrücken, gelangt man nach wie vor nicht zu dem richtigen Werthe der a-Axe des Markasits. Wenn in den mittleren Lagen, in welchen allein die Mischungen zu bestehen scheinen, die berechneten Werthe den beobachteten äusserst nahe kommen, so beruht dies wohl lediglich auf dem Umstande, dass der so sehr abweichende Werth des Markasits nur mit wenigen Procenten in die Rechnung eintritt. Jedenfalls liegt in der Arsenkiesreihe ein Fall vor, der sich ungezwungen in den Rahmen der sonstigen Kategorieen von Mischungen nicht einfügen lässt.

Zu den räthselhaften Körpern dürfen auch die von Herrn Fock[2]) untersuchten unterschwefelsauren Salze gerechnet werden. Dieselben fasst der genannte Forscher auf als isomorphe Mischungen eines Ammoniumsalzes $(NH_4)_2S_2O_6 . 1^1/_2 H_2O$ mit $\overset{II}{R}S_2O_6 . 1^1/_2 H_2O$ (wobei $\overset{II}{R} = Zn$, Cd, Fe, Ni, Co, Mn ist), wiewohl die meisten nahezu dem Molekularverhältniss 9 : 2 entsprechen. Die sechs Salze sind monoklin und einander isomorph, aber abweichend von dem ebenfalls monoklinen reinen Ammoniumsalz, da es mit nur $^1/_2 H_2O$ krystallisirt; mit den Hyposulfaten der zweiwerthigen Metalle sind ihre Gestalten nicht vergleichbar, da diese für sich mit $6 H_2O$ und im triklinen System krystallisiren. Die Constanten der „Mischkrystalle“ sind folgende:

---

[1]) Bihang K. Svens. Vet.-Akad. Handb. 1891, **16** [2], Nr. 2 und Zeitschr. f. Kryst. 1892, **20**, 1. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1888, **14**, 340 und Einl. chem. Kryst. Leipzig 1888, 79.

Verbindung	$a : b : c$	β	Ebene der optischen Axen	$2A_{Na}$ (Winkel der opt. Axen in Glas)	Neigung der opt. Axeneb. geg. d. Axe c im stumpfen Winkel β
NH_4 . Zn-Salz .	2,0597 : 1 : 1,2042	$90^0 52'$	⊥ {010}	$71^1/_2{}^0$	10^0
„ . Cd „ . .	2,1299 : 1 : 1,2263	$90^0 49'$	„	—	—
„ . Fe „ . .	2,0564 : 1 : 1,1907	$90^0 51'$	„	72^0	80^0
„ . Ni „ . .	2,0643 : 1 : 1,2077	$90^0 56'$	„	$74^1/_2{}^0$	$83^1/_2{}^0$
„ . Co „ . .	2,0594 : 1 : 1,2045	$90^0 54'$	„	$74^1/_2{}^0$	77^0
„ . Mn „ . .	2,1289 : 1 : 1,2173	$91^0 19'$	„	—	—

Die chemische Natur dieser Substanzen soll nachstehende Zusammenstellung erläutern. „In der ersten Zeile ist jedesmal das Verhältniss $(NH_4)_2 S_2 O_6 . 1^1/_2 H_2O$: $\overset{II}{R} S_2 O_6 . 1^1/_2 H_2O$ in Procenten angegeben, wie es sich für die einzelnen Salze berechnet, und zwar nach den Ergebnissen der Analyse; darunter sind die gleichen Zahlen (eingeklammert) verzeichnet, aber für den Fall, dass der Berechnung das zunächst liegende und gleichfalls erwähnte einfachste Molekularverhältniss zu Grunde gelegt wird.“

Verbindung	$(NH_4)_2O$ in Proc.	RO in Proc.	$(NH_4)_2S_2O_6 . 1^1/_2 H_2O$ in Proc.	R $_2O_6$ .1^1 H_2 in oc.	Summe	Mol.-Verh.
NH_4 . Zn-Salz						
a) tafelförm. Kryst.	18,47 (18,64)	6,39 (6,44)	79,19 (79,93	19,90 (20,07)	99,09 (100)	9 : 2
b) prismat. Kryst.	18,82 (19,02)	5,82 (5,92)	80,71 (81,57)	18,12 (18,43)	98,83 (100)	5 : 1
NH_4 . Cd-Salz	14,34 (13,97)	16,40 (17,15)	61,50 (59,89)	38,36 (40 11)	99,86 (100)	2 : 1
NH_4 . Fe-Salz						
a) Kryst. a. d. Lösg. 1 FeO : 1 $(NH_4)_2O$	16,81 (17,11)	8,12 (7,88)	72,09 (73,36)	27,43 (26,64)	99,52 (100)	3 : 1
b) Kryst. a. d. Lösg. 1 FeO : 4 $(NH_4)_2O$	18,73 (18,77)	5,89 (5,77)	80,32 (80,51)	19,90 (19,49)	100,22 (100)	9 : 2
NH_4 . Ni-Salz .	18,64 (18,73)	5,74 (5,97)	79,94 (80,34)	18,90 (19,66)	98,84 (100)	9 : 2
NH_4 . Co-Salz .	18,69 (18,73)	5,73 (5,97)	80,15 (80,34)	18,86 (19,66)	99,01 (100)	9 : 2
NH_4 . Mn-Salz .	18,41 (18,79)	5,63 (5,69)	78,95 (80,58)	19,23 (19,42)	98,18 (100)	9 : 2

Man kann sich beim Betrachten vorstehender Tabelle des Gedankens nicht erwehren, dass hier nicht isomorphe Mischungen, sondern Molekular-

verbindungen vorliegen, zumal die besser stimmenden Analysen alle auf ein und dasselbe Molekularverhältniss 9 : 2 führen. Es würde dann die Isomorphie all derartiger Verbindungen an sich nichts Wunderbares mehr haben. Jedenfalls liegt diese Deutung näher, als die einer Vertretung von zweiwerthigen Elementen durch $(NH_4)_2$, die bei den gegenwärtigen Erfahrungen isolirt dastehen würde[1]).

Einen anderen merkwürdigen Fall des Zusammenkrystallisirens von an sich nicht isomorphen und auch chemisch nicht analogen Verbindungen beschrieb schon früher Herr Fock[2]). Es sind dies die Hyposulfate des Kaliums, Thalliums und Strontiums, von denen die beiden ersteren der Formel $\overset{I}{R}_2 S_2 O_6$ entsprechen und letzteres $Sr S_2 O_6 . 4 H_2 O$ ist. An sich hat das Zusammenkrystallisiren der beiden ersten Hyposulfate nichts Unerwartetes, aber es stellte sich die Form der Mischkrystalle als von derjenigen der beiden reinen Verbindungen abweichend heraus. Ebenso ist mehrfach (z. B. bei den Vitriolen) der Fall eingetreten, dass zwei Verbindungen, welche an sich in stabiler Form mit verschiedenem Wassergehalt auftreten, in ihren Mischungen entweder mit ebenso viel Molekeln H_2O krystallisiren, wie das eine oder wie das andere Salz. Hier liegen aber Mischungen $(Tl_2, Sr) S_2 O_6$ bezw. $(K_2, Tl_2, Sr) S_2 O_6$ vor, bei denen die Atome sich äquivalent vertreten. Das Ergebniss der Untersuchung ist kurz folgendes:

$K_2 S_2 O_6$, hexag.-trapezoëdr.-tetartoëdr.	$a : c$	$= 1 : 0{,}6467$
$Tl_2 S_2 O_6$, monoklin	$a : b : c$	$= 0{,}9262 : 1 : 0{,}3986$ $\beta = 96^0\ 58'$
$(K, Tl)_2 S_2 O_6$, rhombisch	„	$= 0{,}5700 : 1 : 1{,}4547$
$(Tl_2, Sr) S_2 O_6$, „	„	$= 0{,}5674 : 1 : 1{,}3688$
$(K_2, Tl_2, Sr) S_2 O_6$, „	„	$= 0{,}5914 : 1 : 1{,}3588$

Die drei rhombischen Mischungen haben ausserdem eine durchaus entsprechende optische Orientirung, indem die Ebene der optischen Axen bei allen {010} ist und die erste Mittellinie mit der Axe *c* zusammenfällt.

Die Thatsache, dass die Mischkrystalle in beiden Fällen von denen der Componenten in ihren Symmetrieverhältnissen abweichen, führt Herr Fock auf Trimorphie der beiden Hyposulfate der einwerthigen Elemente und auf die Isomorphie des Strontiumsalzes im wasserfreien Zustande mit der rhombischen (labilen) Modification der beiden ersteren zurück. Analoges hat Herr Lecoq de Boisbaudran (vergl. S. 203) bezüglich des Zustandekommens von Mischungen von für sich labilen Modificationen nachgewiesen. Herr Wyrouboff[3]) hat gegen die obige Annahme der Trimorphie Einwände erhoben, dieselben sind aber von anderer Seite[4]) später widerlegt worden. Ob aber zwischen $\overset{I}{R}_2 S_2 O_6$ und $Sr S_2 O_6$ eine wirkliche Isomorphie anzunehmen, oder ob die Formähnlichkeit auf Morphotropie zurückzuführen ist — mag dahingestellt bleiben. Mehren sich Beispiele von äquivalenten Vertretungen ungleichwerthiger Atome, so werden derartige Fälle jedenfalls von den verbreiteteren, bei denen Atom für Atom vertreten werden, zu sondern sein, so lange man sich nicht rückhaltlos

---

[1]) Vergl. übrigens desselben Forschers Arbeit über merkwürdige Vanadate: Zeitschr. f. Kryst. 1889, **17**, 1. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1881, **6**, 160. — [3]) Bull. Soc. Minér. de Fr. 1882, **5**, 32. — [4]) Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 644 (Referat von Arzruni).

zu der Ansicht bekennt, dass die Atome verschiedener Elemente nur Polymerisationszustände eines und desselben Grundstoffes darbieten.

Alle letztangeführten Beispiele lehren uns, wie weit wir von einer befriedigenden Erklärung für die vorliegenden, hierher gehörenden Thatsachen entfernt sind. Noch mehr beweisen es die merkwürdigen Ergebnisse, zu denen Herr O. Lehmann bei seinen Untersuchungen der Mischkrystalle mit Hülfe des Mikroskopes gelangte, indem er ziemlich fern von einander stehende Körper zum Zusammenkrystallisiren brachte [1]). Manche dieser Thatsachen lassen freilich mit unseren bisherigen Anschauungen in Einklang zu bringende Deutungen zu, andere hingegen zwingen uns noch entschiedener das Bekenntniss der Unwissenheit ab.

Schichtkrystalle, orientirte Verwachsungen und Ueberwachsungen.

Durch Versuche der Herren Gernez, Lecoq de Boisbaudran, J. M. Thomson [2]) und W. P. Bloxam [3]) mit übersättigten Lösungen ist es erwiesen, dass, wenn man in eine solche Lösung eines Salzes ein festes Theilchen eines isomorphen Körpers hineinträgt, die Krystallisation des gelösten Salzes veranlasst wird. Es hat sich indessen gezeigt, dass auch ein Krystall einer mit dem in Lösung befindlichen Körper isodimorphen Substanz, ja einer abweichend zusammengesetzten, aber zum Theil dieselben Elemente enthaltenden Verbindung die gleiche Wirkung hervorrufen kann. Vitriole mit abweichendem Wassergehalt z. B. beeinflussen sich in dieser Hinsicht gegenseitig. Gegenüber einer übersättigten Lösung von $MgSO_4 . 7H_2O$ verhalten sich activ die isomorphen: $ZnSO_4 . 7H_2O$, $NiSO_4 . 7H_2O$, die isodimorphen $CoSO_4 . 7H_2O$, $FeSO_4 . 7H_2O$, endlich auch der verwandte, aber wasserärmere Vitriol $NiSO_4 . 6H_2O$. Unwirksam sind dagegen vollkommen abweichend zusammengesetzte Salze

---

[1]) Vergl. O. Lehmann, Molekularphysik 1888, **1**, 427 ff.; ebenso die frühere Zusammenstellung in Ber. chem. Ges. 1884, **17**, 1733. — Ihrer Tendenz nach gehören hierher auch die Arbeiten des Herrn Brügelmann (Chem. Centralbl. 1882, Nr. 33 und Ber. chem. Ges. 1882, **15**, 1833 bis 1841; Chem. Centralbl. 1883, Nr. 30, 31, 32; Chem. Centralbl. 1884, Nr. 44 u. 45 und Ber. chem. Ges. 1884, **17**, 2359), dieselben sind indessen so absonderlich — Herr Brügelmann behauptet, wenn ich ihn recht verstehe, dass man überhaupt jedes Salz mit jedem anderen krystallisiren lassen kann —, dass hier auf die Einzelheiten einzugehen nicht der Ort ist. Diese Arbeiten haben übrigens von maassgebenden Seiten her eine wohlverdiente Zurückweisung erfahren. Vergl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 523 bis 529 und 1885, **10**, 102; Marignac, Arch. sc. phys. nat. 1884 [3], **11**, 399 bis 407; Kopp, Ber. chem. Ges. 1884, **17**, 1105. — Hieran schliesst sich der schon erwähnte Aufsatz des Herrn O. Lehmann in Ber. chem. Ges. 1884, **17**. 1733 an, in welchem Meinungsunterschiede zwischen ihm und H. Kopp erörtert werden. Vergl. ferner Marignac, Ber. chem. Ges. 1884, **17**, 2831; O. Lehmann, ibid. S. 2885. — Auf diese Kritiken antwortete Herr Brügelmann abermals („Ueber Krystallisation etc., vierte Mitth. 1886, Separatabdr.; wahrscheinlich aus Chem. Centralbl.), indessen mit zweifelhaftem Erfolg. — [2]) Journ. chem. Soc. London 1879 [2], **35**, 196; Ausz. in Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 94. — [3]) Gemeinschaftlich mit J. M. Thomson, Journ. chem. Soc. London 1882 [2], **41**, 379; Ausz. in Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 618.

wie $MgK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$ u. s. w. Dass nicht die Gestalt allein die Activität verursacht, sieht man an der vollkommenen Unwirksamkeit von $NaCl$, $FeFe_2O_4$ (Magnetit) in übersättigten Alaunlösungen, während die verschiedenen Alaune einander gegenüber activ sind. Manchmal beeinflussen sich entfernt verwandte Salze: das Doppelsalz $Zn_3Cu(SO_4)_4 . H_2O$ krystallisirt z. B. aus übersättigter Lösung auf Veranlassung von $ZnSO_4 . 7H_2O$ bezw. $CuSO_4 . 5H_2O$.

Mit diesen Erscheinungen stehen offenbar im Zusammenhange die orientirten, regelmässigen, parallelen Verwachsungen, Einschlüsse, Ueberwachsungen und die sogenannten Schichtkrystalle. In manchen Fällen stehen die beiden betheiligten Körper allerdings im Verhältniss der Isomorphie, Dimorphie oder Isodimorphie zu einander, in anderen haben sie eine partielle chemische Beziehung oder eine annähernde, oft nur theilweise geometrische Aehnlichkeit, oder aber entbehren in weiteren Fällen jeglicher, sei es chemischer, sei es geometrischer Analogie und liefern doch regelmässige Verwachsungen. Die regelmässigste Verwachsung ist selbstverständlich bei isomorphen Körpern anzutreffen, bei denen eine vollkommen übereinstimmende Orientirung möglich ist, z. B. bei den rhomboëdrischen Carbonaten. Sind die Körper heteromorphe Modificationen einer und derselben Substanz, so können sie ebenfalls regelmässig orientirt verwachsen, da sie aber meist verschiedenen Symmetriegesetzen folgen, so fallen bei ihnen nur bestimmte Richtungen zusammen, welche nicht immer Symmetrierichtungen entsprechen. Beispiel: Aragonit und Calcit, letzterer von der Gestalt $\{21\bar{3}1\}$; eine Axe a des Calcits fällt mit der Axe a des Aragonits und die Axe b des letzteren mit einer scharfen Kante des Skalenoëders zusammen[1]). Aehnliches bei Pyrit und Markasit[2]). Von den isodimorphen Körpern in paralleler Verwachsung bieten Orthoklas [monoklin $(K, Na)AlSi_3O_8$] und Albit [triklin $(Na, K)AlSi_3O_8$] das beste Beispiel: sie verwachsen in der Weise, dass ihre Axen c und die Normalen zu denselben in den Flächen $\{010\}$ parallel stehen.

Unter den stofflich verschiedenen Körpern sind diejenigen, die einem und demselben System angehören, in ihren Verwachsungen entsprechend auch symmetrischer orientirt. So fallen bei Xenotim, YPO_4, und Zirkon, $(Zr, Si)O_2$, welche beide tetragonal sind, die entsprechenden Symmetrieaxen; bei den monoklinen Mineralen Augit $\begin{cases} Ca\,Mg\,Si_2\,O_6 \\ \overset{II}{R}\,Al\,Si\,O_6 \end{cases}$ und Hornblende $\begin{cases} Ca\,Mg_3\,Si_4\,O_{12} \\ \overset{II}{R}_2\,Al_2\,Si_2\,O_{12} \end{cases}$ die Symmetrieaxe und die zu dieser normale Verticalaxe zusammen. Gehören die beiden Körper, bei unähnlicher Zusammensetzung, verschiedenen Systemen an, so gilt bei ihnen Aehnliches, wie das für die dimorphen Körper Gesagte. Cyanit (triklin Al_2SiO_5) und Staurolith (rhombisch $FeAl_4Si_2O_{11}$) verwachsen in der Weise, dass ihre Längsrichtungen und $\{100\}$ des ersteren mit $\{010\}$ des zweiten zusammenfallen. — Zahlreiche Beispiele von regelmässigen Verwachsungen bei Mineralen führt A. Sadebeck in seiner „Angewandten Krystallogra-

---

1) G. Rose, Pogg. Ann. 1854, **91**, 147. — 2) A. Sadebeck, Pogg. Ann. 1878, Erg.-Bd. **8**, 625; C. O. Trechmann, Miner. Magazine 1891, **9**, 209.

phie"[1]) und seinen Arbeiten über Markasit und regelmässige Verwachsungen[2]) an, auf welche verwiesen werden mag.

Regelmässige Verwachsungen verschiedener in Laboratorien erzeugter Substanzen studirte, namentlich auf Grund ihres Verhaltens unter dem Mikroskop, in grosser Anzahl Herr O. Lehmann[3]); darunter Substanzen der heterogensten Zusammensetzung und Gestalt. Derartige Versuche sind schon recht früh angestellt worden. So behauptet Wakkernagel[4]), dass es ihm gelungen sei, Bleinitrat orientirt auf Alaun, letzteres Salz (allerdings nur einen Krystall) auf Boracit, $Mg_7 B_{16} O_{30} Cl_2$, zu erhalten. Frankenheim berichtet[5]), dass Jodkalium auf Glimmerplatten, Natriumnitrat auf Gyps und Glimmer orientirt ausgeschieden wird, d. h. dass die ausgeschiedenen Kryställchen zu einander in paralleler oder in Zwillingsstellung sich ablagern, dagegen vollkommen regellos, sobald als Unterlage Glas dient. — Die Versuche Wakkernagel's, welche H. Kopp[6]) sich die Mühe nahm, zu wiederholen, haben sich allerdings als nicht unbedingt richtig erwiesen; die Erfahrungen hinsichtlich der regelmässigen

---

1) Berlin 1876, S. 244 bis 249. — 2) Pogg. Ann. 1878, Erg.-Bd. **8**, 625. Wiedem. Ann. 1878, **5**, 576 (Arsenopyrit und Pyrit, Tetraëdrit und Chalkopyrit). An erster Stelle ist auf S. 661 letzte Zeile $a : \frac{1}{2} a : \frac{1}{3} c$ in $a : \frac{1}{2} a : \frac{1}{3} a : c$ zu corrigiren. Diesen Fehler hat Herr O. Lehmann in seine „Molekularphysik" 1888, **1**, 397 übernommen. Weitere Litteratur für regelmässige Verwachsungen: Sadebeck, Zeitschr. geol. Ges. 1872, **24**, 427 (Tetraëdrit und Chalkopyrit); G. Rose, Pogg. Ann. 1869, **139**, 117 (verschiedene Glimmer, Pennin, Hämatit); G. vom Rath, Zeitschr. geol. Ges. 1862, **14**, 414 (Rutil und Hämatit); Derselbe, Pogg. Ann. 1874, Erg.-Bd. **6**, 232 und N. Jahrb. f. Min. 1876, 386 ff. (Augit und Hornblende, Hämatit und Magnesioferrit, Augit und Biotit, Rutil und Brookit, Quarz und Calcit). Für die Verwachsung von Quarz und Calcit sind ferner zu vergleichen: vom Rath u. Frenzel, Pogg. Ann. 1875, **155**, 17; E. S. Dana, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 39, woselbst auch die frühere Litteratur; Haidinger, Handb. d. bestimm. Miner. 1845, 279 (Calcit und Barytocalcit); Seligmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 340 (Rutil und Magnetit); Bücking, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 575 (Magnetit und Hämatit). — 3) Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 490; 1885, **10**, 338. Eine Zusammenstellung seiner Beobachtungen nach dieser Richtung hin gab Herr Lehmann in seiner „Molekularphysik", Leipzig 1888, **1**, 400. Vergl. ferner Geuther, Ann. Chem. Pharm. 1883, **219**, 56 (PbO und PbO_2). — 4) Kastner's Archiv f. d. gesammte Naturlehre 1825, **5**, 293 bis 314; „Ueber den Wirkungskreis der Krystalle" mit einem „Zusatz" von Kastner, S. 314 u. 315. Wakkernagel hat bei dieser Gelegenheit, um den „Wirkungskreis" festzustellen, die in die Lösung zu hängenden Krystalle mit Firniss, Lack oder Wachs überzogen und dabei ein Weiterwachsen derselben beobachtet. Die „Grenze des Wirkungskreises", d. h. die Entfernung, bei welcher ein regelloses Wachsen stattfindet, hat er nicht feststellen können. Frankenheim (Pogg. Ann. 1836, **37**, 516) äusserte diesen Versuchen gegenüber die Vermuthung, dass „ein Theil der Auflösung zu dem Krystall gedrungen sei und eine stetige Verbindung zwischen der Auflösung und dem Krystall hervorgebracht hatte". Später wies H. Kopp (Ann. Chem. Pharm. 1855, **94**, 118), übrigens ohne auf Wakkernagel's Versuche Bezug zu nehmen, nach, dass das Weiterwachsen eines mit einem Collodiumhäutchen versehenen und in die Lösung wieder hineingebrachten Krystalles von dem Umstande herrührt, dass die Collodiumschicht den Krystall nicht vollständig deckt und namentlich an den Kanten eine unmittelbare Berührung des Kernkrystalles mit der Lösung stattfindet. Herr L. Bombicci hat freilich behauptet (Mem. Accad. Bologna 1876 [3], **7**, 123), dass „isoorientirende Einflüsse" so weit zu wirken vermögen, dass aus einer in einem Becherglase befindlichen Lösung von $NaNO_3$ sich Krystalle dieses Salzes in paralleler Lage zu einem Kalkspathrhomboëder, welches als Untersatz für das Becherglas diente, ausschieden! — 5) Pogg. Ann. 1836, **37**, 516. — 6) Ber. chem. Ges. 1882, **15**, 1653.

Verwachsungen der heterogensten Substanzen sind jedoch, wie schon gezeigt wurde, ohnehin so zahlreich, dass sie sich nicht wegleugnen lassen und jedenfalls nicht dazu eignen, einen Anhalt für die Beurtheilung einer eventuellen Isomorphie zwischen den beiden betheiligten Substanzen darzubieten.

Unter sämmtlichen Fällen von Ueberwachsungen weist derjenige des Calcits $CaCO_3$ durch Natronsalpeter $NaNO_3$ (auch wohl des Aragonits $CaCO_3$ durch Kalisalpeter KNO_3) entschieden die ausgedehnteste Litteratur auf. Er ist auch immer wieder ins Feld geführt worden, um die Isomorphie zwischen diesen so verschiedenartig zusammengesetzten, aber in ihren geometrischen Constanten und ihrem physikalischen Verhalten (Spaltbarkeit, Doppelbrechung, Molekularvolum) allerdings einander sehr nahe stehenden Substanzen zu beweisen. (Vergl. auch S. 97.) Die Argumentation lautet: wirklich isomorphe Körper, z. B. die Alaune, die Vitriole, haben u. A. die Fähigkeit, sich gegenseitig zu überwachsen, folglich sind diejenigen Substanzen, welche Schichtkrystalle zu bilden vermögen — also auch die erwähnten Nitrate und Carbonate — isomorph. Diese Beweisführung, auf der nun weiter gebaut wurde, um auch die chemische Zusammensetzung der beiden Verbindungen mit einander in Einklang zu bringen, ist indessen fehlerhaft, da sie die Frage, ob nicht auch offenkundig nicht isomorphe Körper Ueberwachsungen liefern können, aus dem Kreise der Erörterungen ausgeschlossen hat. Für die Isomorphie von $NaNO_3$ und Calcit haben sich mehr oder weniger entschieden Marx [1]), Frankenheim [2]), Graf Schaffgotsch [3]), de Senarmont [4]), G. Rose [5]), Johnston [6]), Delafosse [7]), H. Kopp [8]), Herr Lothar Meyer [9]), die Herren Lecoq de Boisbaudran und Gernez [10]), und neuerdings wiederum H. Kopp [11]), Herr G. Tschermak [12]) und

[1]) Schweigg. Journ. 1827, **49** (= Jahrb. d. Chem. und Phys. **19**), 166. — [2]) Lehre von der Cohäsion, Breslau 1835, S. 353; Pogg. Ann. 1836, **37**, 516; 1837, **40**, 447; 1854, **92**, 354; 1854, **93**, 14; 1860, **111**, 1. An der ersten der hier erwähnten Stellen nennt Frankenheim als ersten Beobachter dieser Ueberwachsungen Marx, während dieser (l. c.) die Isomorphie des $NaNO_3$ mit dem Calcit als von Anderen schon längst beobachtet bezeichnet. — [3]) Pogg. Ann. 1839, **48**, 335. — [4]) Compt. rend. 1854, **38**, 105. C. v. Hauer schreibt de Senarmont auch die Beobachtung der Ueberwachsung von Aragonit durch Kalisalpeter zu (Sitzungsb. Akad. Wien 1860, **39**, 612). Ich habe die Arbeiten des französischen Forschers daraufhin durchgesehen, aber nirgends eine darauf bezügliche Angabe gefunden. — [5]) Ber. d. chem. Ges. 1871, **4**, 104. G. Rose erwähnt einen von ihm selbst angestellten und gelungenen Versuch über Fortwachsung des Aragonits in einer Lösung von Kalisalpeter, aber nicht den entsprechenden de Senarmont's. — [6]) Philos. Mag. 1838, **12**, 480. — [7]) Compt. rend. 1851, **32**, 535. „Plesiomorphismus" = Isomorphismus bei vollkommen abweichender chemischer Zusammensetzung. Vergl. Anm. 5, S. 93. — [8]) Theor. Chemie (Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. Chemie **1**) 1863, S. 152 u. 183. „Uebereinstimmende Krystallformen ohne Analogie in der atomistischen Zusammensetzung." Vergl. auch Ann. Chem. Pharm. 1863, **125**, 372. — [9]) Ber. d. chem. Ges. 1871, **4**, 53. Herr Lothar Meyer glaubte, dass der Versuch des Hineinhängens von Calcit in eine Lösung von $NaNO_3$ neu sei. „Aus dem wirklichen Isomorphismus von $NaNO_3$ und $CaCO_3$ sind wir nicht berechtigt, einen Isomorphismus von Ca mit Na und C mit N zu erschliessen." — [10]) Ich citire nach Herrn Ch. Friedel, Bull. soc. chim. 1872, **17**, 482, woselbst offenbar in Folge eines Druckfehlers der Name Gerisez steht. Das Citat beschränkt sich auf die Nennung der beiden Forscher, so dass ich trotz eifrigen Suchens die gemeinten Arbeiten nicht ausfindig machen konnte. — [11]) Ber. d. chem. Ges. 1879, **12**, 914; 1882, **15**, 1653. — [12]) Tschermak's Miner. u. petrogr. Mitth. 1881, **4**, 99.

Herr Mallard[1]), gegen dieselbe Mitscherlich[2]), Herr Ch. Friedel[3]), Herr Groth[4]) und letzthin Herr Retgers[5]) ausgesprochen.

Nach Frankenheim findet die Verwachsung des Calcits und Natronsalpeters in der Weise statt, dass auf eine Rhomboëderfläche des ersteren die Rhomboëder der zweiten Verbindung sich anlagern, wobei entweder je eine Rhomboëderkante beiden gemeinsam (bezw. parallel) ist, während die entsprechenden anderen beiden etwa 1^0 mit einander einschliessen, oder eine Rhomboëderkante des $NaNO_3$ der kürzeren Diagonale der Rhomboëderfläche des Calcits parallel liegt[6]). Abweichend davon giebt de Senarmont die Verwachsung in durchaus paralleler Stellung der Axen (also auch der Hauptschnitte) an, was auch H. Kopp bestätigt[7]).

Von sämmtlichen Anhängern der Isomorphie der hier in Rede stehenden Substanzen versucht nur Herr Tschermak eine Erklärung für dieselbe zu geben. Er sagt (l. c. S. 119): „Im Ganzen wird man hier an die Isomorphie der Plagioklase, also an die des Albites und Anorthits erinnert. Auch hier kommen als Metalle Natrium und Calcium in Vergleich, und auch hier zeigt sich in den Atomgewichten der Säurebildner Al und Si beinahe Gleichheit ($Al_2 = 55$, $Si_2 = 56$, wie $N = 14$, $C = 12$)“, und fährt fort: „Die Isomorphie von Natrium- und von Calciumverbindungen, welche ausserdem noch in mehreren anderen Mineralen beobachtet wird, scheint demnach ausser der gleichen Atomzahl bestimmte andere Quantitätsverhältnisse vorauszusetzen. Da das Natrium einwerthig, das Calcium zweiwerthig erscheint, so kann diese Isomorphie immer nur bei solchen Verbindungen stattfinden, welche in qualitativer Beziehung ungleichartig sind. Was also für manche Forscher befremdlich war, als ich die Isomorphie der Plagioklase hervorhob, ist nicht zufällig, sondern geradezu nothwendig.“ Von dem in gegenwärtiger Schrift vertretenen Standpunkte aus sind indessen die Plagioklase keine isomorphen, sondern morphotrope Mischungen, auch Ca und Na-Verbindungen niemals isomorph. Wenn andererseits sowohl Herr Tschermak als auch vor ihm H. Kopp (vergl. Anm. 8, a. v. S.) die nahe Uebereinstimmung der Molekularvolume[8]) zur Stütze der Isomorphie von $CaCO_3$ und $NaNO_3$ anführen, so lässt sich darauf erwidern, dass wohl isomorphe Körper

---

[1]) Bull. soc. franç. de Min. 1886, **9**, 117. — [2]) Vulkan. Ersch. d. Eifel (Abh. Akad. Berlin 1865), S. 11. „Körper von ganz verschiedener Natur.“ Mitscherlich hatte, wie G. Rose berichtet (vergl. Anm. 5, a. v. S.), auch auf einen Dolomitkrystall von Traversella eine dicke Decke von $NaNO_3$ erhalten. — [3]) Bull. soc. chim. 1872, **17**, 482. Herrn Friedel gelangen die Versuche nicht. Vergl. auch Bull. soc. franç. de Min. 1886, **9**, 123. — [4]) Tabell. Uebers. d. Min. 2. Aufl. 1882, 44; 3. Aufl. 1889, 50. „Ueber die Molekularbeschaffenheit der Kryst.“ Festrede, München 1888, S. 8, Anm. — [5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **3**, 503; 1890, **5**, 460; N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 147. — [6]) Pogg. Ann. 1836, **37**, 519; 1860, **111**, 29. — [7]) Ber. d. chem. Ges. 1879, **12**, 917, Anm. Die Behauptung des Herrn Lothar Meyer (Ber. d. chem. Ges. 1871, **4**, 53): „Der Kern des gebildeten Krystalles besteht aus Kalkspath, dem sich der Natronsalpeter mit vollkommenem Parallelismus aller Flächen und Kanten auflagert, so dass es durchaus den Anschein hat, als wüchse der Krystall in der Lösung seiner eigenen Substanz“, ist wohl nicht wörtlich zu nehmen, wenn man sich vergegenwärtigt, dass der Rhomboëderwinkel beim Calcit $105^0\ 4'$, hingegen beim Natronsalpeter $106^0\ 30'$ beträgt. — [8]) $CaCO_3$: Mol.-Gew. = 100, spec. Gew. = 2,72, Mol.-Vol. = 100 : 2,72 = 36,76. $NaNO_3$: Mol.-Gew. = 85, spec. Gew. = 2,29, Mol.-Vol. = 85 : 2,29 = 37,1.

ähnliche Molekularvolume besitzen, dass aber nicht Körper von ähnlichem Molekularvolum isomorph zu sein brauchen. Und dieser Einwand ist von keiner Seite so ausdrücklich vorgebracht worden, als von H. Kopp selbst [1]). „Bei einer sehr kleinen Verschiedenheit der Atomvolume (wir sagen: Molekularvolume) ist Isomorphismus möglich, aber er ist dadurch nicht absolut bedingt. Isomorphismus bedingt eine hinlänglich kleine Verschiedenheit der Atomvolume, aber nicht umgekehrt. Denn die Verschiedenheit der Atomvolume zwischen Aragonit und Eisenspath ist kleiner, als die zwischen Zinkspath und Kalkspath, und doch sind die letzteren beiden Körper isomorph, die ersteren aber nicht.“ — Zwei Körper können aber bei ähnlichen Molekularvolumen zufällig auch isogon sein und es sind dann die Bedingungen zum Zustandekommen von Schichtkrystallen gegeben, weil eben in solchem Falle die Molekel nicht nur in ihrem Volum, sondern auch in ihrer Gestalt übereinstimmen.

Aehnlich ist die von Herrn Groth vertretene Ansicht: „Zweierlei Moleküle von sehr verschiedener Molekulargrösse können wohl, jede Art für sich, zu einem Aufbau von übereinstimmender Structur sich vereinigen, aber niemals können sie mit einander gemischt einen homogenen Krystall liefern. Hierin dürfte wohl die einfache Erklärung für die Thatsache liegen, dass gewisse nicht chemisch analoge [2]) Körper, welche sehr ähnliche Krystallstructur besitzen, wie Natronsalpeter und Kalkspath, zwar im Stande sind, der eine auf den Krystallen des anderen als regelmässige Fortwachsung zu krystallisiren, niemals aber isomorphe Mischungen zu liefern“ (vergl. oben Anm. 4 a. v. S.). In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung befindet sich auch Herr Retgers: „Dies Beispiel (von inhomogenen Krystallen) beweist uns, wie wenig Werth die oft als Mittel zum Nachweis der Isomorphie so hoch gerühmten parallelen Umwachsungen oder Orientirungen haben, welche durch das immer angeführte Beispiel der Umwachsung von $NaNO_3$ um Kalkspath zu einer durchaus unberechtigten Bedeutung gekommen sind. Das Phänomen ist nicht beschränkt auf isomorphe, sondern erstreckt sich auch auf morphotrope Körper, ja sogar auf chemisch ganz abweichende Körper, wie es den mikroskopirenden Petrographen schon längst bekannt ist.“ Nach Anführung einiger Beispiele von Parallelverwachsungen von chemisch einander fernstehenden Körpern, fährt der Verfasser fort: „Die ganze Erscheinung hat also nicht den geringsten Werth für chemische Schlussfolgerungen. Es ist weiter nichts als ein Influenciren auf die Richtung bei der Ausscheidung aus dem flüssigen in den festen Zustand und sehr gut vergleichbar dem sich parallel Orientiren von Eisenstäbchen in der Nähe eines starken Magnetes [3]).“ Stimmt man diesem Standpunkte bei, so wird man kaum der von Herrn Lothar Meyer ausgesprochenen Erwartung sich anschliessen. „Voraussichtlich“, meint dieser Forscher, „wird sich dasselbe Verfahren (des Ueberwachsenlassens nämlich) allgemein anwenden lassen zur Entscheidung der Frage, ob die Gleichheit der Krystallform einer löslichen und einer unlöslichen Verbindung auf wirklichem oder scheinbarem Isomorphismus beruht [4])“.

---

[1]) Pogg. Ann. 1841, **53**, 448, Anm. — [2]) Soll heissen: „chemisch nicht analoge“. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **5**, 460. — [4]) Ber. d. chem. Ges. 1871, **4**, 53.

Aus Vorstehendem darf eher geschlossen werden, dass parallele Umwachsungen keinesfalls immer zur Annahme einer Isomorphie der beiden betheiligten Substanzen berechtigen, dass vielmehr, streng genommen, nur diejenigen dieser Fälle für eine Isomorphie sprechen, bei denen die Beziehungen der beiden in Betracht kommenden Körper sich nicht nur auf Bildung von Schichtkrystallen beschränken, sondern sich auch noch im Zustandekommen von Mischkrystallen äussern.

C. v. Hauer, einer der vorzüglichsten Erforscher krystallogenetischer Vorgänge[1]), ist freilich der Ansicht, „dass das Uebereinanderwachsen von zwei Verbindungen ein untrügliches Kriterium für jene krystallische Verwandtschaft giebt, die auf dem Wege der krystallographischen vergleichenden Bestimmung nicht mit gleicher apodiktischer Sicherheit sich ermitteln lässt, da die gleiche Form und ähnliche Zusammensetzung nicht in allen Fällen sie verbürgt[2])“. Allein die ausdrückliche Betonung „gleicher Form und ähnlicher Zusammensetzung“ einerseits, sowie andererseits die Anführung ausschliesslich solcher Fälle von Ueberwachsungen, bei denen die betheiligten Einzelsubstanzen sich auch durch die Fähigkeit, Mischkrystalle zu erzeugen, als durchaus isomorph erweisen, liefern den Beweis, dass auch der ebengenannte maassgebende Forscher auf dem hier vertretenen Standpunkte sich befand und den von ihm eingeführten treffenden Ausdruck „Episomorphie“ bezw. „episomorphe Krystallbildungen[3])“ nur auf Schichtkrystallbildungen direct isomorpher Körper angewandt wissen wollte. — Die oben gestellte Anforderung zur Beurtheilung isomorpher Körper, nach welcher das Zustandekommen von Schichtkrystallen kein ausreichendes affirmatives Kriterium gewährt, dass wirklich isomorphe Körper vielmehr im Stande sein müssen, auch zu Mischkrystallen zusammenzutreten, setzt freilich als Bedingung einen nahezu gleichen Grad von Löslichkeit der sich mischenden Substanzen voraus; warum sollte aber nicht auch diese Eigenschaft als eine für den Isomorphismus wesentliche angesehen werden? Es käme hierbei auf eine Definition oder Präcisirung des Begriffes „nahezu gleicher Grad von Löslichkeit“ an. Nach C. v. Hauer's Untersuchungen[4]) stellt es sich heraus,

[1]) Sitzungsber. Akad. Wien 1860, **39**, 438 und 611; 1866, **53**, 221; Verh. geol. Reichsanst. 1877, 45, 57, 75, 90, 162, 296; 1878, 185, 315; 1880, 20, 181. — [2]) Verh. geol. Reichsanst. 1880, 187. — [3]) Sitzungsb. Akad. Wien 1860, **39**, 611. — [4]) Sitzungsb. Akad. Wien 1866, **53**, 226. Die Frage der Löslichkeit isomorpher Salze und des Verhaltens von Krystallen in Lösungen isomorpher Substanzen zu behandeln, würde zu weit führen. Es mag daher auf die Arbeiten von C. v. Hauer in Sitzungsb. Akad. Wien 1866, **53**, 226 und Verh. geol. Reichsanst. 1880, 22, von Herrn Rüdorff in Pogg. Ann. 1873, **148**, 456 bis 475 und 555 bis 579, in Sitzungsb. Akad. Berlin 1885, **1**, 355, hingewiesen werden. Vergl. ferner Klocke, Zeitschr. f. Kryst. 1878, **2**, 126, 293, 298, 552; ibid. 1880, **4**, 76; Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. min. de Fr. 1879, **2**, 37, 41, 103; Compt. rend. 1879, **88**, 629; Robinson, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1878, **9**, 732. Die ältere Litteratur findet sich in den Arbeiten von Klocke. Nach C. von Hauer (Verh. geol. Reichsanst. 1880, 23) „zeigt sich die gesättigte Lösung eines Salzes für Krystalle einer zweiten, damit isomorphen Substanz als abgestumpft, wenn ihre Löslichkeit eine wesentlich verschiedene, d. h. die letztere die weniger lösliche ist“. Herr Rüdorff vermerkt in der zweiten citirten Arbeit (S. 362) folgendes Ergebniss: „dass diejenigen Salze, welche entweder unter einander Doppelsalze oder Krystalle isomorpher Mischungen bilden, also bei ihrem Ausscheiden aus einer gemeinsamen Lösung eine molekulare Attraction auf einander ausüben, sich gegenseitig aus der Lösung verdrängen, während dieses bei den Salzen, die nicht zusammen krystallisiren, nicht der Fall ist.“

dass z. B. von $Ba(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ und $Sr(NO_3)_2$, welche als isomorph gelten, in 100 Thln. Wassers bei 19 bis 20° C. bezw. 8,72 — 35,80 — 45,94 Theile gelöst werden können, dass auch die isomorphen NaCl, NaBr, NaJ fast ebenso grosse Löslichkeitsunterschiede aufweisen, indem von ihnen bezw. 26,47 — 46,05 — 62,98 Theile in 100 Thln. Wassers von 18 bis 19° löslich sind. Demnach sind wirklich isomorphe Körper manchmal durch recht ansehnliche, bis zu 37 Proc. betragende Löslichkeitsdifferenzen unterschieden, und es müsste der „nahezu gleiche Grad von Löslichkeit“ aufgefasst werden als Fähigkeit, sich bei einer gegebenen oder beliebigen Temperatur gleichzeitig in Lösung zu befinden. Dass indessen nicht Alles, was gleichzeitig in einer gemeinsamen Lösung enthalten ist, isomorph zu sein braucht, bedarf wohl weder der Beispiele, noch eines Nachweises.

Die obigen Ausführungen zusammenfassend, darf hervorgehoben werden, dass gleiche oder nahezu gleiche Gestalten bei den heterogensten Körpern vorkommen, allerdings in jedem anderen Krystallsysteme seltener als im regulären, dessen geometrische Körper stets dieselben Constanten behalten [1]). Wollte man aber auf alle solche Fälle von Isogonismus den Ausdruck „Isomorphie“ anwenden, wie dies bereits, und leider allzu häufig, sogar in Bezug auf Körper verschiedener Systeme geschehen ist, so würde derselbe aufhören müssen, nicht nur einen thatsächlich bestehenden Zusammenhang zwischen Gestalt und Zusammensetzung anzugeben, sondern überhaupt ein Begriff zu sein.

---

[1]) Nach einer von Herrn L. Sohncke entwickelten Theorie („Entwickelung einer Theorie der Krystallstructur“, Leipzig 1879, 175, 192, 205) sind übrigens auch im regulären System nicht congruente Anordnungen der Krystallelemente möglich, womit auch eine Erklärung dafür gegeben ist, dass nicht alle diesem System angehörenden Substanzen isomorph zu sein brauchen. Daher ist auch Dimorphie regulär krystallisirender Substanzen möglich, wie es Herr O. Lehmann (Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 321) zeigte. Vergl. auch die interessanten Ausführungen des Herrn L. Wulff „Ueber die Existenz verschiedener Tetartoëdrieen im regulären System“. Zeitschr. f. Kryst. 1888, **13**, 263.

III. Morphotropie.

Mit diesem Namen hat Herr P. Groth im Jahre 1870 „die gesetzmässige Aenderung einer Krystallform durch den Wasserstoff substituirenden Eintritt eines neuen Atoms oder einer Atomgruppe“ bezeichnet[1]). — Durch spätere Untersuchungen hat es sich indessen gezeigt, dass der Begriff der Morphotropie und demnach auch die Definition derselben etwas allgemeiner gefasst werden müsse. Wir wollen damit jede Aenderung bezeichnen, die bei einer gegebenen Krystallform durch partielle Substitution in der Molekel, durch Umlagerung, Polymerisation, endlich durch Addition hervorgerufen wird[2]). Die Lehre von der Morphotropie befasst sich demnach mit den krystallographischen Beziehungen, welche zwischen einem Körper und dessen Abkömmlingen aller Art, sowie zwischen diesen zu einander bestehen. Als ihr Endziel dürfte die Ableitung der Krystallform einer Substanz aus der chemischen Zusammensetzung derselben anzusehen sein.

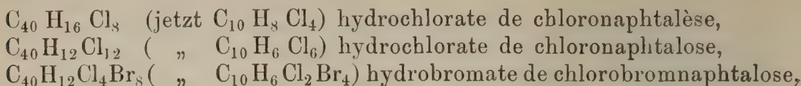
Geschichtliches.

Die Vermehrung der Zahl der Beobachtungen an ähnlich gestalteten Körpern, angeregt durch die Lehre von dem Isomorphismus, hatte zur Wahrnehmung geführt, dass auch Körper von nicht analoger Zusammensetzung oder auch von abweichenden Symmetrieverhältnissen auffallende geometrische Aehnlichkeiten aufweisen können. Auguste Laurent, der scharfsinnige französische Chemiker, ist wohl der Erste gewesen, der auf Beziehungen hinwies, welche gewisse, einander ihrer Zusammensetzung nach nahe stehende organische Verbindungen auch in ihren Krystallformen erkennen lassen. Im Jahre 1840 machte der genannte Forscher

---

[1]) Pogg. Ann. 1870, **141**, 31 bis 43; Ber. chem. Ges. 1870, **9**, 449; N. Jahrb. f. Min. 1871, 225. — [2]) Dass Elemente, die bei ihrem gegenseitigen Ersatz morphotropische Wirkungen ausüben, selbst zu einander nur im Verhältniss der Isomorphie stehen oder auch einander nicht isomorph sein können, liegt auf der Hand. Wenn also von Morphotropie der Elemente die Rede ist, so ist darunter ihre gestaltverändernde Wirkung, nicht aber ihre Krystallgestalt selbst oder ihre gegenseitigen krystallographischen Beziehungen zu verstehen. Vergl. R. Brauns, Sitzungsb. Ges. Naturw. Marburg 1887, 16. August.

auf den „Isomorphismus“ aufmerksam, der zwischen den drei Verbindungen der Naphtalinreihe besteht:


$C_{40}H_{16}Cl_8$ (jetzt $C_{10}H_8Cl_4$) hydrochlorate de chloronaphtalèse,
$C_{40}H_{12}Cl_{12}$ („ $C_{10}H_6Cl_6$) hydrochlorate de chloronaphtalose,
$C_{40}H_{12}Cl_4Br_8$ („ $C_{10}H_6Cl_2Br_4$) hydrobromate de chlorobromnaphtalose,

bemerkt aber dabei, dass nicht immer bei Substitution von einem Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Chlor u. s. w. Isomorphismus statthat, dass z. B. das „hydrochlorate de chloronaphtalise“ $C_{40}H_{14}Cl_{10}$ (d. h. $C_{10}H_7Cl_5$) eine abweichende Gestalt besitze[1]). Für die Beobachtung der Isomorphie solcher Substitutionsproducte nimmt er zugleich für sich die Priorität in Anspruch gegenüber de La Provostaye, welcher[2]) ungefähr zur selben Zeit die Isomorphie von „Oxaméthane“ und „Chloroxaméthane“ als erstes Beispiel von Isomorphie zwischen zwei Körpern, die sich durch Ersatz von H durch Cl unterscheiden, beschreibt. In seiner Erwiderung erwähnt Aug. Laurent „un précédent mémoire“, in welchem er auf diese Erscheinung bei den Chlor- und Bromabkömmlingen des Naphtalins bereits aufmerksam gemacht hatte[3]). In einer grossen Zahl späterer Arbeiten behandelt Laurent den Isomorphismus der substituirten Phenole[4]); denjenigen, der sich bei den Gliedern jeder der beiden isomeren als *a* und *b* bezeichneten Reihen der Naphtalinabkömmlinge[5]) zeigt; die gleichzeitige Isomerie und Isomorphie der Chlorbrom- und Bromchlor-Abkömmlinge des Naphtalins, wobei er für solche Körper den Ausdruck „isomérimorphe“ in Vorschlag bringt. In der letztcitirten Arbeit betont er ferner die Verschiedenheit der Form von $C_{10}H_8Cl_4$ und $C_{10}H_7ClCl_4$ trotz ihrer gleichen Constitution. Das erste ist monoklin, das zweite rhombisch. „Il suffit de dire“, sagt er, „que deux cristaux appartiennent à deux systèmes différents pour qu'à l'instant même l'on en conclue qu'ils ne peuvent pas être isomorphes. Je m'expose donc à soulever des réclamations générales, en avançant que les deux chlorures précédents sont isomorphes.“ Indessen unbedingt isomorph sind sie auch ihm nicht, denn er fügt hinzu: „Il y a plusieurs choses qui sont communes; aussi je proposerai le nom d'hémisomorphisme pour désigner la demi-similitude de forme qui existe entre deux composés.“ Dieselbe Erscheinung bezeichnet er im Laufe derselben Abhandlung als Hemimorphismus (ohne zu berücksichtigen, dass dieser Ausdruck schon seit geraumer Zeit zur Bezeichnung einer manchen krystallisirten Körpern zukommenden Eigenschaft, an beiden Enden derselben Symmetrieaxe verschiedene Ausbildung aufzuweisen, Verwendung gefunden hatte) und findet, dass auch $C_{10}H_7ClCl_4$ monoklin und isomorph dem $C_{10}H_8Cl_4$ sein könne, wenn man es aus Alkohol krystallisiren lasse, während es sich aus Aether in rhombischen Krystallen ausscheide und hierbei der letztgenannten Verbindung sowie seiner eigenen zweiten Modification (aus Alkohol) hemimorph sei. Beide Verbindungen brachte er auch zum Zusammenkrystallisiren, namentlich wenn sie zusammen geschmolzen und in

---

[1]) Compt. rend. 1840, **11**, 876. — [2]) Compt. rend. 1840, **11**, 635. — [3]) Welche Abhandlung hiermit gemeint ist, ist mir nicht klar, denn in den mir zugänglichen Zeitschriften fand sich eine solche nicht vor. Vielleicht handelt es sich um die „Thèses“ vom Jahre 1837, die ich nicht einsehen konnte? — [4]) Compt. rend. 1841, **12**, 610. — [5]) Compt. rend. 1842, **14**, 818 und ibid. 1842, **15**, 350.

alkoholischem Aether gelöst wurden, in monokliner Form, während $C_{10}(H, Cl, Br)_8 Cl_4$ bezw. $C_{10}(H, Cl, Br)_8 Br_4$ trikline, aber mit den vorigen isomorphe Krystalle bildeten[1]). Danach nimmt Laurent an, dass sich Chlor und Wasserstoff in allen Verhältnissen ersetzen können, ohne Aenderung der Form. Als isomorph betrachtet er H, Cl, Br, NO_2, ferner K und NH_4 mit H, sowie KO und NH_4O mit HO und betont das Vorhandensein von Atomgruppen (NH_4, NO_2)[2]). — Er sucht bei dieser Gelegenheit den Nachweis für den Isomorphismus in verschiedenen Krystallsystemen zu führen und hebt hervor, dass der Würfel mit einem tetragonalen, ja monoklinen Prisma (combinirt mit der Basis oder einer Querfläche) oder mit einem Rhomboëder isomorph sein kann, dass ein Rhomboëder mit Flächenwinkeln von 90^0 nichts Anderes als ein Würfel sei und fügt hinzu, dass die Bezeichnung Isomorphismus in der Geometrie und der Krystallographie verschiedene Bedeutungen besitze. Auch polymorphe Modificationen, die einige Winkelanalogieen mit einander aufweisen, zieht er in das Bereich des Isomorphismus — so z. B. glaubt er beim Mesotyp mit einander isomorphe, tetragonale, rhombische, monokline und trikline Modificationen gefunden zu haben u. s. w. In einem Aufsatz über den Isomeromorphismus[3]) werden die Weinsäure und die Traubensäure (acides tartrique et paratartrique) und ihre Verschiedenheiten trotz ihrer gleichen Zusammensetzung behandelt; es wird dabei an den Ausspruch Gay-Lussac's erinnert, nach welchem die Identität zweier Körper nicht lediglich von der procentisch gleichen Zusammensetzung abhängt. Es wird angenommen, dass von dem Wesen, der Zahl, dem gegenseitigen Mengenverhältniss (Proportion) und der Anordnung der Atome die Eigenschaften der Körper abhängen — nach Laurent müsse aber auch noch die relative Anordnung („l'ordre“) dieselbe sein. Wie er sich dies dachte, ist nicht einzusehen, nicht einmal aus seinen erklärenden Worten: „Nous pouvons donc concevoir que deux corps renferment les mêmes atomes, réunis dans la même proportion, c'est-à-dire isomères; de plus, que ces atomes soient arrangés de la même manière, c'est-à-dire isomorphes; et cependant que l'ordre, c'est-à-dire l'arrangement relatif, soit différent et que, par conséquent les deux corps soient différents.“ Im Jahre 1848 geht derselbe Forscher noch weiter und bespricht die partielle Aenderung der Form eines Körpers durch Hinzutreten von Krystallwasser und zwar je nach der Zahl und Stellung dessen Molekel. Zugleich weist er auf die Aequivalenz der homologen Radicale hin. So sind Kupferacetat und Kupferbutyrat $Cu(C_2H_3O_2)_2 . H_2O$ und $Cu(C_4H_7O_2)_2 . H_2O$ isomorph, folglich C_2H_4 und C_4H_8 äquivalent[4]).

Doch mögen diese Hinweise auf die Ansichten von Laurent, welcher im weiteren Verlaufe seiner Arbeiten, bei der Sucht Gesetzmässigkeiten ausfindig zu machen, sich in haltlosen Annahmen verwickelte[5]), genügen.

In dieselbe Zeit hinein fallen Arbeiten anderer Chemiker nach derselben Richtung.

Wallmark[6]) sucht den Nachweis zu führen, dass „bei allen wasser-

---

[1]) Compt. rend. 1845, **20**, 357. — [2]) Compt. rend. 1841, **12**, 610. — [3]) Compt. rend. 1846, **23**, 811. Es heisst hier nicht mehr „isomérimorphisme“. — [4]) Compt. rend. 1848, **26**, 632. Laurent schrieb $C_4H_6Cu_2O_4 . HO$ bezw. $C_8H_{14}Cu_2O_4 . 2HO$. [5]) Compt. rend. 1848, **27**, 134. — [6]) Förh. vid de Skand. Naturf. 1842, 3ge Möte, 519 bis 529. Diese Arbeit wurde mir nur aus dem Auszuge im Journ. f. prakt. Chem. 1844, **31**, 169 und einem Referat in Berz. Jahresb. 1845, **24**, 276 bekannt.

freien Silicaten, sowohl einfachen als auch zusammengesetzten, das eine Axenverhältniss fast vollkommen constant und ungefähr 0,92 sei, mit geringen Oscillationen innerhalb der Grenzen des Isomorphismus". Auch für die Verbindungen $As_m S_n$ und für FeS_2, $FeAs_2$ und $FeS_2 + FeAs_2$ (womit Arsenopyrit gemeint ist) findet er Aehnliches:

	Bei Realgar AsS ist das eine Axenverhältniss .	= 0,674
	„ Auripigment As_2S_3	= 0,677
während	„ Antimonit Sb_2S_3 $^2/_3$ des Axenverhältnisses	= 0,675

	Bei FeS_2 ist das eine Axenverhältniss . . .	= 1,192
	„ $FeAs_2$	= 2,081
während	„ $FeS_2 + FeAs_2$ das eine Axenverhältniss .	= 1,189
	und das dreifache andere	= 2,028

ist.

Nach Herrn W. G. Hankel[1]) besitzen drei Atome Sauerstoff eine „formbildende Kraft", die „eine constante Grösse zu sein scheint". Belegt wird dieser Satz dadurch, dass eine gleichartige, wenn auch umgekehrte Relation zwischen Fe und Fe_2O_3 einerseits und zwischen As_2O_3 und As andererseits besteht. Einmal geht durch Aufnahme von O_3 die Form aus einer regulären in eine rhomboëdrische über, das andere Mal findet dasselbe umgekehrt durch Verlust von O_3 statt.

Liès-Bodart[2]) weist nach, dass der Wassergehalt des Kupferacetats und -butyrats der nämliche und nicht, wie Laurent annahm, ein verschiedener sei und hebt die Wichtigkeit dieses „premier exemple bien constaté de l'isomorphisme de deux sels homologues, renfermant la même eau de cristallisation" hervor.

Nicklès lieferte ebenfalls zahlreiche Beiträge zur Kenntniss der krystallisirten Körper nach der von Laurent inaugurirten Richtung, wenn er auch in seinen Erklärungen nicht glücklicher war als seine Vorgänger. So ist ihm das Bleinitrat $PbO.NO_5$ und das Bleinitrit $PbO.NO_3.HO$, „welche in beliebigen Verhältnissen mit einander krystallisiren" (?!), isomorph, was sich dadurch erklären lasse, dass ihre Formeln auf $\left.\begin{matrix}NO_4\\O\end{matrix}\right\} PbO$ bezw. $\left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\} PbO$ zurückgeführt werden können[3]). Er machte ferner[4]) auf die Analogieen in den Krystallgestalten der Salze einer und derselben Base (Baryt) mit den Säuren der homologen Reihe $C_nH_{2n}O_2$ trotz ihres verschiedenen Wassergehaltes aufmerksam und wies auf eine ähnliche Erscheinung bei Salzen unorganischer Säuren hin, namentlich auf das Kalium-chlorat und -perchlorat mit dem Prismenwinkel 104^0 bezw. $103^0\,54'$. (Nach neueren Messungen der Herren Rammelsberg und Groth ist $110.\bar{1}10$ bei $KClO_3 = 104^0\,14'$, bei $KClO_4 = 103^0\,58'$.) Ebenso stellte er weitere Beobachtungen über Methyl- und Aethyl-Aether, Amine und Salze der letzteren u. s. w. an[5]) und ergriff später[6]) die Ge-

---

[1]) Pogg. Ann. 1842, **55**, 479. — [2]) Compt. rend. 1848, **27**, 321. — [3]) Compt. rend. 1848, **27**, 244. — [4]) Compt. rend. 1848, **27**, 611. — [5]) Compt. rend. 1849, **29**, 336. — [6]) Ann. chim. phys. 1855 [3], **43**, 118.

legenheit, um die Isomorphie der Homologen gegen T. v. Alth[1]), der sie nicht allgemein anerkennen wollte, zu vertheidigen.

Die meisten thatsächlichen Angaben von Nicklès sind übrigens so geartet, dass sie H. Kopp[2]) zu einer wohl verdienten, äusserst scharfen Kritik herausforderten, aus welcher nur folgende Stellen angeführt werden mögen: „Die neuen Untersuchungen (von Nicklès) verleiten manchmal zu dem Gedanken, ihr Verfasser habe mit Ironie zeigen wollen, wie man in Beziehung auf die beiden Grundlagen solcher Forschungen — Kenntniss der Zusammensetzung und Kenntniss der krystallographischen Eigenschaften — leichtsinnig sein und doch vermeintliche Gesetzmässigkeiten finden kann. . . Hinsichtlich der Zuverlässigkeit der krystallographischen Bestimmungen möge genügen, dass Nicklès abgeglichene Winkelangaben mittheilt, nach welchen die Summe der Kantenwinkel an einem sechsseitigen Prisma = 711° ist . . .“ Einer nicht günstigeren Beurtheilung unterwarf die genannten Arbeiten auch Herr Marignac[3]).

Von viel grösserer Wichtigkeit als all die zuletzt erwähnten Arbeiten sind diejenigen des Herrn Pasteur, dem es nicht allein um die Thatsachen zu thun war, sondern um die Discussion derselben, wodurch er schon zu jener Zeit in hohem Grade zur Klärung der Ansichten beitrug. In einer Besprechung des Aufsatzes von Laurent (vergl. S. 221, Anm. 1) über das Zusammenkrystallisiren der Naphtalinderivate $C_{10}H_8Cl_4$ (chlorure de naphtaline) und $C_{10}H_7ClCl_4$ (chlorure de naphtaline monochlorée)[4]) hebt er die Unmöglichkeit der Entstehung von Mischkrystallen aus zwei Substanzen, deren Krystalle zwei verschiedenen Systemen angehören, hervor, da unter solchen Bedingungen eine gleichmässige Raumerfüllung undenkbar sei; es müsse bei einem Zusammenkrystallisiren in solchem Falle eine Isodimorphie als Nothwendigkeit vorausgesetzt werden. Und in der That hatte Laurent gezeigt, dass eine seiner Substanzen, das $C_{10}H_7ClCl_4$ nicht nur rhombisch, sondern auch monoklin wie die Mischkrystalle mit $C_{10}H_8Cl_4$ und wie dieses selbst krystallisiren könne. Freilich hatte Herr Pasteur übersehen, dass auch bei Körpern mit gleicher Symmetrie Abweichungen in den Winkelwerthen, und zwar recht erhebliche, vorkommen, was sie am Zusammenkrystallisiren nicht hindert — bemerkenswerth bleibt es aber doch, dass er für ein Zusammenkrystallisiren eines monoklinen Körpers mit einem rhombischen eine „obliquité, ne fut-elle que d'une fraction de minute“ als hinderlich ansieht und die Möglichkeit einer solchen Erscheinung verwirft. — Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Tartrate und Paratartrate[5]) erkannte Herr Pasteur die Aehnlichkeit, die zwischen den Formen der verschiedenen Salze ungeachtet ihrer verschiedenen Symmetrieverhältnisse und ihres ab-

---

[1]) Sitzungsb. Akad. Wien 1854, **12**, 664; Ann. Chem. Pharm. 1854, **91**, 170; Journ. f. pr. Chem. 1854, **63**, 145; Auszug in Ann. chim. phys. 1855 [3], **43**, 117. Die Angaben beziehen sich auf das Acetat, Propionat, Butyrat und Valerat des Kupfers. — [2]) Jahresb. d. Chem. 1849, 18. Leider sind mir die grösseren und zusammenfassenden Arbeiten sowohl von Laurent als auch von Nicklès nicht zu Gesicht gekommen, da sie in dem „Compte rendu des travaux chimiques“ von Laurent und Gerhardt (1849) abgedruckt worden sind und diese Publicationen mir nicht zugänglich waren. — [3]) Arch. sc. phys. nat. Genève 1849, **12**, 236. — [4]) Ann. chim. phys. 1848 [3], **23**, 294. — [5]) Compt. rend. 1848, **26**, 535.

weichenden Wassergehaltes besteht und schloss daraus mit bewunderungswürdigem Scharfsinn: „Je pense qu'il est impossible de douter qu'un certain groupe moléculaire reste constant dans tous ces sels."

Auf diese mehr anregenden und Gesetzmässigkeiten vorahnenden, als solche feststellenden Arbeiten folgten genauere thatsächliche Forschungen von Männern wie Schabus[1]), Qu. Sella[2]) und Herrn Marignac[3]). Der Erste zeigte, dass das Acetat, Propionat, Butyrat und Valerat des Kupfers mit je einer Molekel Wasser nicht isomorph seien, ja sogar, dass das eine dieser Salze (das Butyrat) triklin krystallisire, während die anderen dem monoklinen System angehören. Qu. Sella's Beobachtungen, welche sich hauptsächlich auf Ammonium-, Phosphonium- und Arsonium-Verbindungen und deren Chloroplatinate erstreckten, führten zum Schluss, dass zwischen vielen der einem gemeinsamen chemischen Typus angehörenden Körper auch unverkennbare krystallographische Aehnlichkeiten bestehen. Aehnliche Beziehungen in krystallographischer Hinsicht zeigen nach den Beobachtungen des Herrn Marignac viele analog zusammengesetzte Fluosilicate, Fluotitanate, Fluozirkonate und Fluostannate, die, obwohl verschiedenen Systemen angehörend, in ihrer Ausbildungsweise und ihren Winkelwerthen einander ausserordentlich gleichen. So ist K_3ZrFl_7 bezw. $(NH_4)_3ZrFl_7$ regulär, während das entsprechende Titanat und Silicat des Ammoniums tetragonal sind, aber mit Winkeln, welche denjenigen des regulären Systems sehr nahe kommen. Ebenso fehlt es nicht an Analogieen zwischen den hexagonal rhomboëdrischen Verbindungen $2NH_4Fl.SiFl_4$, $2NH_4Fl.SnFl_4.2NH_4Fl.TiFl_4$ und den regulären $2KFl.SiFl_4$ und $2NH_4Fl.SiFl_4$, wobei die letztere Verbindung, da sie dimorph ist, beiden Serien zugleich angehört[4]). Eine dritte Reihe bilden die beiden Verbindungen $2KFl.ZrFl_4$ und $2NH_4Fl.ZrFl_4$, die, obwohl rhombisch, einen ausgesprochen hexagonalen Habitus, also eine Annäherung an die analog zusammengesetzten rhomboëdrischen Doppelfluoride aufweisen. Von ganz hervorragender Bedeutung sind aber die Beobachtungen des letztgenannten Forschers über die Gestaltähnlichkeit („Isomorphie") der Kalium- und Ammonium- bezw. Kupfer-Doppelfluoride der vierwerthigen Elemente der Siliciumreihe einerseits und der Oxyfluor-

---

[1]) In der Abhandlung von T. v. Alth, vergl. Anm. 1 a. v. S. — [2]) Mem. R. Accad. Torino 1863 [2], **20** (gelesen wurde die Arbeit in den Sitzungen vom 17. Juni 1860 und 20. Januar 1861). Vergl. dasselbe in „Memorie di cristallografia di Quintino Sella" in Mem. R. Accad. Lincei 1884—85 [4], **2**, 147 ff. Roma 1885. — Einen Auszug gab Herr Rammelsberg in Pogg. Ann. 1861, **114**, 393. — [3]) Mém. soc. phys. hist. nat. Genève 1855, **14**, 1ère partie, 208 ff.; Ann. des mines 1856 [5], **9**, 1; ibid. 1857 [5], **12**, 1; ibid. 1859 [5], **15**, 221; Compt. rend. 1857, **45**, 650; ibid. 1858, **46**, 854 und dasselbe ausführlich in Arch. sc. phys. nat. Genève (N. P.) 1858, **2**, 89; ibid. 1859, **6**, 105; ibid. 1860, **8**, 121 und ausführlich in Ann. chim. phys. 1860 [3], **60**, 257; Ann. chim. phys. 1863 [3], **69**, 5; auch Compt. rend. 1862, **55**, 888; gemeinschaftlich mit Marc Delafontaine, Arch. sc. phys. nat. Genève 1865 (N. P.), **23**, 5, 167 und 249; Compt. rend. 1865, **60**, 234 und 1355; Ann. chim. phys. 1866 [4], **8**, 26; Arch. sc. phys. nat. 1866 (N. P.), **26**, 89; ibid. 1867 (N. P.), **28**, 5; Marc Delafontaine, ibid. 1867 (N. P.), **30**, 232. — [4]) In der citirten Abhandlung von Qu. Sella ist sowohl in Mem. Accad. Torino 1863 [2], **20**, 56 und 57 als auch in der Gesammtausgabe Mem. Accad. Lincei 1884—85 [4] **2**, 186 irrthümlicherweise stehen geblieben: „. . . . fluosilicati, fluostannati e fluotitanati romboedrici . . . . e di fluosilicati romboedrici . . ." Natürlich muss es an letzter Stelle „monometrici" heissen.

doppelsalze der eben erwähnten ein- und zweiwerthigen Radicale mit Niob, Wolfram und Molybdän andererseits [1]).

Im Jahre 1865 stellte Herr Th. Hiortdahl [2]) die an den homologen organischen Verbindungen beobachteten Thatsachen kritisch zusammen und wies auf den Umstand hin, dass, wenn man auch zweifelhafte Fälle ausschliesst, immerhin eine genügende Anzahl solcher übrig bleiben werde, bei denen eine unverkennbare Uebereinstimmung der Winkelwerthe in gewissen Zonen, hingegen eine Abweichung in anderen sich verzeichnen lässt, und wählte zur Bezeichnung dieser Erscheinung an Stelle der theilweise recht unzweckmässigen Terminologie Laurent's den geeigneteren Ausdruck „partielle Isomorphie". Als hierher gehörend rechnet der genannte Forscher die Vitriole der Magnesium-Eisen-Gruppe mit $7\,H_2O$ und findet zwischen den rhombischen und monoklinen Gliedern dieser Reihe partiell-isomorphe Beziehungen. So ergiebt ein Vergleich der Winkelwerthe folgende Analogieen:

$MgSO_4 . 7\,H_2O$, rhombisch		$FeSO_4 . 7\,H_2O$, monoklin	
$021 . 0\bar{2}1$	97° 36′	$110 . 1\bar{1}0$	97° 48′
021 . 010	41° 12′	110 . 010	41° 6′
100 . 101	60° 2′	$001 . \bar{1}01$	61° 46′
121 . 021	25° 33′	111 . 110	24° 42′

Die Aehnlichkeit ist gewiss unverkennbar. Es ist aber daran zu erinnern, dass beide Salze dimorph sind (vergl. S. 44 u. 45), und zwar besitzen die beiden Modificationen jedes der beiden Salze unter sich grosse Aehnlichkeiten in ihren Winkelwerthen, wie dies Herr Pasteur bei anderen Fällen von Dimorphie hervorgehoben hat [3]). Nun sind aber zugleich die sich entsprechenden Modificationen der beiden Verbindungen einander isomorph und daher die Aehnlichkeit der rhombischen Abänderung der einen Verbindung mit der monoklinen der anderen von vornherein einleuchtend. Die partielle Isomorphie des rhombischen Magnesiumsulfats mit dem monoklinen Eisensulfat beruht demnach einmal auf der Isodimorphie beider Substanzen und dann auf der partiellen Isomorphie der beiden heteromorphen Modificationen jedes der beiden Salze zu einander. Wollte man diese nahen Beziehungen mit einem Wort ausdrücken, so würde man sagen können, die beiden Salze seien „isopolysymmetrisch".

In dem soeben geschilderten Zustande befand sich die Frage von den krystallographischen Beziehungen chemisch verwandter Körper, als Herr P. Groth [4]) durch das Studium der Krystallgestalten einiger Derivate des Benzols auf die Wahrnehmung von Gesetzmässigkeiten geführt

---

[1]) Litteratur siehe Anm. 3 a. v. S. — [2]) Journ. f. pr. Chem. 1865, **94**, 286. Die für das Fe-Salz angeführten Werthe weichen von denen in Rammelsberg, Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 420 etwas ab. — [3]) Ann. chim. phys. 1848 [3], **23**, 294. „Polysymmetrie" des Herrn A. Scacchi. — [4]) Pogg. Ann. 1870, **141**, 31; Ber. chem. Ges. 1870, **9**, 449; N. Jahrb. f. Min. 1871, 225.

wurde, welche sich bei der Substitution eines Wasserstoffatoms durch Cl, Br und die zusammengesetzten Radicale NO_2, OH u. s. w. ergeben. Er wies darauf hin, dass die Form einer gegebenen Verbindung durch einen solchen Ersatz in einer bestimmten Weise geändert wird, und zwar so, dass eine Aehnlichkeit zwischen der ursprünglichen und der neuen Verbindung zum Vorschein kommt.

Es ist dieses Forschers unbestrittenes Verdienst, wenn auch zunächst mit Rücksicht auf nur einzelne Fälle, eine greifbare, neue Grundlage für eine weitere Erforschung der Beziehungen zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften der krystallisirten Körper geschaffen zu haben, nachdem die Arbeiten Laurent's den Anstoss dazu gegeben hatten und selbst in den confusen Ausführungen von Th. Scheerer, R. Hermann, Delafosse und Herrn A. E. Nordenskiöld unbewusste Andeutungen auf die Lehre von der Morphotropie sich bemerkbar machten.

Herr Groth erkannte bald, dass die Veränderung, welche in einer gegebenen Form durch Substitution hervorgerufen wird, qualitativ und quantitativ, d. h. was Art und Grösse betrifft, je nach dem substituirenden Radical, verschieden ausfallen muss und hob die Berechtigung hervor, von der morphotropischen Kraft eines Elementes oder einer Atomgruppe zu sprechen. „Es lässt sich“, sagt er, „theoretisch leicht voraussehen, von welchen Umständen der Betrag der morphotropischen Kraftäusserung abhängen muss:

1. Von den specifischen morphotropischen Eigenschaften des substituirenden Atoms oder der Atomgruppe.

2. Von der chemischen Natur derjenigen Verbindung, in welcher die Substitution vor sich geht.

3. Von dem Krystallsystem der zu verändernden Verbindung.

(Es liegt auf der Hand, dass eine viel grössere formändernde Kraft dazu gehört, einen regulären Krystall zu alteriren, als einen der anderen Systeme, weil bei jenem eine blosse Aenderung der Winkel, ohne einen vollständigen Wechsel des Krystallsystems unmöglich ist.)

4. Von der relativen Stellung der neu eintretenden Gruppe (oder des neu eintretenden Atoms) zu den anderen Atomen der Molekel.“

Successive einfache oder mehrfache Substitutionen durch verschiedene oder ein und dasselbe Radical bewirken an einem und demselben Ausgangskörper Aenderungen der Gestalt, welche in gewisser Beziehung zu einander stehen und Reihen liefern. Aehnliches findet statt, wenn analoge Substitutionen in zwei (oder mehreren) einander nahe stehenden Körpern, etwa solchen von demselben chemischen Typus vorgenommen werden; solche Reihen können als morphotrope Reihen bezeichnet werden.

Wie schon erwähnt, wählte Herr Groth zu seinen Studien die Abkömmlinge des Benzols und suchte durch Einführung von einwerthigen Radicalen an Stelle des Wasserstoffs die morphotrope Kraft der ersteren zu bestimmen.

Es ergab sich hierbei, dass:

1. der Ersatz eines H-Atoms durch OH keine Aenderung der Symmetrie bewirkt, sondern nur eine solche im Axenverhältnisse und zwar merklich nur nach einer Richtung hin;

2. die Substitution von H durch NO_2 sich ebenfalls in einer geringen Aenderung des Axenverhältnisses nach einer Richtung hin äussert;

3. Cl und Br, an Stelle von H tretend, eine bedeutendere Aenderung hervorrufen: es wird nicht nur das Axenverhältniss alterirt, sondern auch das Krystallsystem, welches in eines von geringerer Symmetrie übergeführt wird; dass aber oft eine Substitution weiterer H-Atome durch Cl oder Br eine Rückkehr zu einem Krystallsystem höheren Symmetriegrades bedingt;

4. das Radical CH_3 eine starke Aenderung der ursprünglichen Gestalt und deren Symmetrieverhältnisse erzeugt.

Zur Aufstellung dieser Sätze dienten folgende Beobachtungen:

1. Substitution von H durch OH:

Verbindung	Krystall-system	Geometrische Constanten
Benzol C_6H_6	rhombisch	$a:b:c = 0{,}891:1:0{,}799$
Phenol $C_6H_5 . OH$	„ [1]	?
Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ (1, 3)	„	$= 0{,}910:1:0{,}540$
Brenzcatechin „ (1, 2)	„	?
Hydrochinon „ (1, 4)	monoklin	$= 2{,}605:1:1{,}558$ $\beta = 107^0$ [2]
„ „ (1, 4)	hexagonal	$a:c = 1:0{,}659$ [3]

2. Substitution von H durch NO_2:

Verbindung	Krystall-system	Geometrische Constanten
Phenol $C_6H_5 . OH$	rhombisch	?
Orthonitrophenol $C_6H_4 . OH . NO_2$	„	0,873 : 1 : (0,60 ?)
Paranitrophenol „	α-monoklin	0,6796 : 1 : 0,3445 $\beta = 100^0\ 54'$
„ „	β-monoklin	0,6625 : 1 : 0,6849 $\beta = 103^0\ 22{,}5'$
Dinitrophenol $C_6H_3 . OH(NO_2)_2$ (1, 2, 4,)	rhombisch	0,933 : 1 : 0,753
Trinitrophenol $C_6H_2 . OH(NO_2)_3$ (1, 2, 4, 6) . . .	„	0,937 : 1 : 0,974
α-Chloranilin $C_6H_4Cl(NH_2)$ . . .	rhombisch	0,804 : 1 : 0,935
Nitrochloranilin $C_6H_3(NO_2)Cl(NH_2)$	„	0,791 : 1 : 1,117

[1]) Die Zugehörigkeit zum rhombischen System wurde auf optischem Wege ermittelt. — [2]) $a/_3 : b : c/_2 = 0{,}868 : 1 : 0{,}779$ würde mit dem Axenverhältniss des Benzols gut übereinstimmen; ob aber eine solche Anpassung durch Division gestattet ist, lässt sich bei der geringen Kenntniss der monoklinen Modification nicht entscheiden. — [3]) Wählt man statt dessen ein rechtwinkeliges Axensystem, bei welchem a die hexagonale Zwischenaxe, demnach $= \frac{1}{2}\sqrt{3}$, wenn b als Nebenaxe $= 1$ gesetzt wird, so wandelt sich das obige Axenverhältniss in ein mit demjenigen des Benzols gut übereinstimmendes, nämlich $a:b:c = 0{,}866:1:0{,}659$ um.

3. Substitution von H durch Cl, Br:

Verbindung	Krystall-system	Winkelwerthe
Benzol C_6H_6	rhombisch	$110 . 1\bar{1}0 = 83^0\,30'$
Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$	monoklin	$= 81^0\,20'$
Tetrachlorbenzol $C_6H_2Cl_4$	„	$= 83^0\,43'$
Dinitrophenol $C_6H_3 . OH(NO_2)_2$	rhombisch	$= 74^0\;\;0'$
Dinitrobromphenol $C_6H_2 . Br . OH(NO_2)_2$	monoklin	$= 73^0\,30'$

4. Substitution von H durch CH_3:

Verbindung	Krystall-system	Winkelwerthe
Monochloranilin $C_6H_4Cl . NH_2$	rhombisch	$110 . 1\bar{1}0 = 86^0\;\;8'$
Monochlortoluidin $C_7H_6Cl . NH_2$	monoklin	$= 85^0\;\;8'$

Herr Groth fand ferner Aehnlichkeiten und Beziehungen zwischen dem Benzol, dem Naphtalin und dem Anthracen, welche sich von einander durch je C_4H_2 unterscheiden:

Verbindung	Krystall-system	Winkelwerthe
Benzol C_6H_6	rhombisch	$110 . 1\bar{1}0 = 83^0\,30'$
Naphtalin $C_{10}H_8$	monoklin	$= 81^0\,20'$
Anthracen $C_{14}H_{10}$	„	$= 80^0\,53'$

Endlich versuchte es schon derselbe Forscher, die morphotrope Wirkung einiger Metalle festzustellen, indem er die Krystallform ihrer Salze von verschiedenem Säuregrade bezw. mit den Gestalten der Säuren selbst verglich. Die untersuchten Fälle waren die nachstehenden:

Verbindung	Krystall-system	Geometrische Constanten
Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3 . OH$	rhombisch	$a : b : c = 0{,}937 : 1 : 0{,}974$
Kaliumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3 . OK$	„	$= 0{,}942 : 1 : 1{,}352$
Phtalsäure $C_6H_4(COOH)_2$	rhombisch	$= 0{,}355 : 1 : 1{,}363$
Ammonium-Diphtalat $C_6H_4(COOH)(COOAm)$	„	$= 0{,}453 : 1 : 1{,}327$

Vergleich von $H_2\overset{I}{R}PO_4$ und $H\overset{I}{R}_2PO_4$ mit und ohne H_2O:

Verbindung	Krystall-system	Geometrische Constanten
$HTl_2PO_4 + H_2O$	rhombisch	$a:b:c = 0,934:1:0,657$
$H_2NaPO_4 + H_2O$	„	$= 0,931:1:0,782$
H_2TlPO_4	monoklin	$= 3,175:1:1,458$ $\beta = 91^0\,44'$
HAm_2PO_4	„	$= 3,045:1:1,198$ $\beta = 92^0\,0'$

An diese Untersuchungen schlossen sich bald diejenigen des Herrn C. Hintze[1]) an über eine Reihe von Naphtalinderivaten. Diese Arbeit enthält eine Revision der Angaben von Aug. Laurent und dient zur Bestätigung der von Herrn Groth an den Benzolabkömmlingen erlangten Ergebnisse bezüglich der morphotropen Wirkungen des Chlors und Broms. Wichtig ist besonders der Nachweis, dass diese beiden Elemente vollkommen ähnliche Aenderung der Form hervorrufen und zum Zustandekommen isomorpher Körper führen. Herr Hintze nennt „solche Elemente oder Radicale, welche bei der Substitution an derselben Stelle in der Molekel einer bestimmten Verbindung so ähnliche morphotropische Wirkung ausüben, dass dabei isomorphe Körper entstehen — isomorphotrop in Bezug auf jene Verbindung“ und wendet diese Bezeichnung auf Chlor und Brom in ihrem Verhalten in Bezug auf Monochlornaphtalintetrachlorid an. Die Resultate lassen sich aus nachstehender Tabelle entnehmen:

Verbindung	$a:b:c$	β	$110.1\bar{1}0$[2])
Naphtalintetrachlorid $C_{10}H_8Cl_4$	0,7673 : 1 : 0,7004	112° 26′	70° 40′
Monochlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl.Cl_4$	0,7928 : 1 : 0,7470	118° 37′	69° 40′
Dichlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$	0,7521 : 1 : 1,2350	115° 41′	(69° 16′)
Dibromnaphtalintetrachlorid $C_{10}H_6Br_2.Cl_4$	0,7521 : 1 : 1,2350	115° 41′	(69° 16′)
Dichlornaphtalintetrabromid $C_{10}H_6Cl_2.Br_4$	0,7923 : 1 : 1,2334	114° 51′	(71° 25′)
Chlorbromnaphtalintetrabromid $C_{10}H_6ClBr.Br_4$	0,8074 : 1 : 1,2425	114° 18′	(71° 42′)
Monochlordibromnaphtalintetrachlorid $C_{10}H_5ClBr_2.Cl_4$	0,7380 : 1 : 1,0276	108° 25′	70°
Tribromnaphtalintetrabromid $C_{10}H_5Br_3.Br_4$	0,7165 : 1 : 1,0173	106° 26′	69°

Wenn man schon vor dem Bekanntwerden der Ergebnisse der Forschungen des Herrn Hintze sich dem Gedanken nicht verschliessen konnte, dass die Morphotropie in vielen Fällen zu Erscheinungen führen würde, welche bei oberflächlicher Betrachtung auch durch den Isomor-

---

[1]) Pogg. Ann. 1874, Erg.-Bd. 6, 177. — [2]) Die eingeklammerten Werthe dieser Spalte sind nicht gemessen worden, sondern beruhen auf Berechnung.

phismus eine Erklärung finden können, so erwiesen die in Rede stehenden Untersuchungen, dass beide Erscheinungen in engem Zusammenhange mit einander stehen. Zwei Elemente oder Radicale von gleicher chemischer Function müssen — falls eine Verallgemeinerung gestattet ist — auch ähnliche krystallographische Veränderungen in der Form einer Verbindung hervorrufen, in welcher sie sich gegenseitig ersetzen. Als isomorphe Körper wären dann solche zu bezeichnen, welche sich durch morphotrope Einwirkung von Radicalen ähnlicher chemischer Function auf eine gegebene Anfangssubstanz ableiten lassen würden. In diesem Sinne dürfte man die Isomomorphie als Specialfall der Morphotropie ansehen.

Weitere Forschungen. Morphotrope Reihen.

Seit dem Erscheinen der Arbeit des Herrn Groth sind nun über zwanzig Jahre verflossen. Zahlreiche Forscher haben dem Studium der Morphotropie ihre Kräfte gewidmet; viele Substanzen sind untersucht worden, aber ein weiterer Schritt zur Formulirung eines allgemein gültigen Gesetzes ist, leider, nicht zu verzeichnen. Die ausserordentlich grosse Zahl von Substanzen, welche die organische Chemie schon kennt, wird täglich durch eine ansehnliche Menge neuer vermehrt; das stark angewachsene krystallographische Material besteht aber zum grössten Theil aus Einzelthatsachen und die meisten Reihen sind unvollständig. Da die morphotropen Eigenschaften nur dann mehr oder weniger deutlich hervortreten, wenn sich die zur Vergleichung herangezogenen Substanzen nur durch geringe Abweichungen in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, so muss das Studium der Morphotropie, soll es überhaupt erspriesslich werden, lückenlose Reihen voraussetzen, wie sie vorläufig fehlen. Noch unvollständiger ist das Material der unorganischen Verbindungen und namentlich dasjenige, welches uns die Natur in Gestalt von Mineralen darbietet. Wenn man bei allem dem noch die Schwierigkeiten berücksichtigt, welche verschiedene Nebenumstände der Untersuchung entgegenstellen, z. B. die Unvollkommenheit der Krystalle, welche die Sicherheit der Zahlenwerthe beeinträchtigt, die Häufigkeit der Polymorphie, welche den Vergleich trübt, ja gänzlich hindert u. s. w., so darf man sich nicht wundern, wenn die Ergebnisse günstigsten Falles für einzelne Specialfälle eine Gültigkeit beanspruchen können, keineswegs aber eine Verallgemeinerung gestatten. Es ist daher bei Versuchen, allgemeingültige Gesetzmässigkeiten zu formuliren, grosse Vorsicht geboten. Voreilige Schlussfolgerungen haben häufig der Wissenschaft mehr Schaden als Nutzen gebracht, indem sie durch ihre scheinbare Wahrheit geblendet haben, die Forschung in eine Zwangsrichtung verleiteten und sie ihrer Freiheit und Unbefangenheit beraubten.

Ehe die Morphotropie als ein allgemeines Gesetz ersteht, müssen die Studien dahin gerichtet sein, die morphotrope Function der einzelnen Elemente und wenigstens der häufig wiederkehrenden zusammengesetzten Radicale festzustellen. Bisher ist dies aber nur zum Theil gelungen, indem nicht der absolute, quantitative morphotrope Werth, sondern der isomorphotrope gewisser Radicale erkannt worden ist — wie er sich in den isomorphen Reihen äussert. Wir wissen z. B., dass dem

Kalium, Rubidium, Caesium, Ammonium in den meisten Fällen eine gleiche chemische und morphotrope Function zukommt, die in der Isomorphie der entsprechenden Verbindungen ihren Ausdruck findet, dass die isomorphen Reihen demnach als isomorphotrope anzusehen sind. Wir sind aber vorläufig nicht im Stande, die morphotrope Kraft eines der Elemente oder Radicale zahlenmässig auszudrücken, mit anderen Worten die quantitative Veränderung anzugeben, welche die krystallographischen Constanten eines gegebenen Körpers in Folge des Ersatzes eines Elementes durch ein anderes in der chemischen Molekel erfahren würden. So lange dies aber nicht erreicht ist, kann von einer Präcisirung eines Gesetzes nicht die Rede sein.

Wenn schon der Frage, ob zwei Körper als isomorph anzusehen sind, sich nicht selten Schwierigkeiten entgegenstellen, falls die Entscheidung darüber lediglich auf Grund der geometrischen Analogieen getroffen werden soll, so ist dies bei der Beurtheilung der Morphotropie-Beziehungen noch in viel höherem Grade der Fall. Die Isomorphie erfordert morphologische Aehnlichkeiten, welche nicht nur in den Krystallelementen, sondern auch im Habitus der zu vergleichenden Substanzen ihren Ausdruck finden; sie besitzt aber ausserdem in den Mischkrystallen und in der Continuität sowohl der physikalischen Eigenschaften, als auch der chemischen Zusammensetzung derselben und in der Proportionalität beider ein erwünschtes Kriterium. Und dennoch ist manche künstliche und durchaus verwerfliche Annäherung durch willkürliche, an den geometrischen Constanten vorgenommene Operationen, durch Multipliciren oder Dividiren der einen oder anderen Grösse mit einer geeigneten Zahl hervorgebracht und auf diese Weise ein Vergleich bei nicht bestehenden Aehnlichkeiten ermöglicht worden. Bei der Morphotropie sind die Verhältnisse noch ungünstiger; es fehlen die natürlichen Schranken zur Unterstützung einer gesunden Kritik der Thatsachen. Das Ummodeln der geometrischen Constanten, unbekümmert des Mangels an den erforderlichen Aehnlichkeiten in gewissen Zonen und im Habitus der Krystalle, bis endlich eine gekünstelte entfernte Aehnlichkeit zwischen den zu vergleichenden Körpern mühselig erreicht ist, ist hier leider immer noch an der Tagesordnung. Wie viel Werth solchen „Gesetzmässigkeiten" beizulegen ist, vermag jeder Unbefangene selbst zu beurtheilen. Den Uebertreibungen auf dem Gebiete des Isomorphismus und den Bestrebungen, den Begriff desselben zu „erweitern", konnte durch gewissenhafte Forschungen und Präcisirung der Begriffe zuletzt doch Halt geboten werden; bei der Morphotropie, welche sich mit viel entfernteren Aehnlichkeiten und viel vageren Vergleichen begnügt, fehlt es vorläufig an einem Kriterium, um bestimmte Grenzen einzuhalten, und es bleibt immer noch der Willkür Thür und Thor offen.

In nachstehenden tabellarischen Zusammenstellungen, welche eine Vollständigkeit nicht erstreben, sondern nur Beispiele darbieten wollen, soll der Versuch gemacht werden, möglichst an den geometrischen Anlogieen festzuhalten, bezw. da, wo solche zu erwarten wären, aber fehlen, auch dies unumwunden zum Ausdruck zu bringen.

Die hierher gehörenden Thatsachen sind bisher in ein geeignetes System noch nicht gebracht worden, was dem Fehlen eines solchen auch im Nachstehenden zur Erklärung und Entschuldigung dienen möge.

Nur eine rohe Anordnung des Stoffes ist darin zu finden. So sind für sich gruppirt die organischen Verbindungen nach ihren Substitutionsproducten, Additionsproducten, Isomeren, die metallorganischen Verbindungen, dann die unorganischen Verbindungen unter Berücksichtigung ähnlicher Unterabtheilungen. Indessen greifen diese Gruppen in einander über, indem z. B. diejenigen metallorganischen Verbindungen, die sich nicht durch ihr Metall, sondern durch das organische Radical unterscheiden, unter den organischen Substitutions- u. s. w. Producten belassen worden sind.

In seiner grundlegenden Arbeit über die Morphotropie hatte Herr Groth hauptsächlich aus dem Verhalten einer Anzahl Derivate des Benzols einige, auf die Wirkungen gewisser, den Wasserstoff ersetzenden Radicale bezügliche Sätze abgeleitet (vergl. S. 226), ohne ihnen eine allgemeine Gültigkeit für alle Gruppen organischer Verbindungen zuschreiben zu wollen. Dieselben haben sich indessen auch bei weiteren Untersuchungen bestätigt gefunden — allerdings nur theilweise, denn es haben sich sogar Fälle ergeben, bei denen selbst die sonst so sehr gleichwerthig sich verhaltenden Cl, Br und J eine durchaus abweichende morphotrope Wirkung ausüben und sich keineswegs immer als isomorphotrop erweisen. Dasselbe wurde auch, und zwar in überraschender Weise bei den sonst durchgängig analog sich verhaltenden Radicalen K, Rb, Cs, NH_4, deren entsprechende Verbindungen daher auch stets als die besten Beispiele für die Isomorphie gelten, beobachtet.

Die Tabelle zeigt viele Beispiele, von denen ein Theil die von Herrn Groth verzeichneten Regeln bestätigt, während ein anderer mit diesen letzteren in vollem Widerspruche steht — ein Beweis dafür, wie weit wir uns noch von einer richtigen Formulirung der der Morphotropie zu Grunde liegenden Gesetze befinden.

Organische Verbindungen.

1. Substitution.

Einen der wichtigsten Beiträge zur Kenntniss der Morphotropie lieferte Herr H. Topsöe[1]) durch das eingehende Studium der Doppelverbindungen des Platin-, Gold-, Kupfer- und Quecksilber-Chlorids mit den einfach und mehrfach substituirten Methyl-, Aethyl- und Propyl-Ammoniumchloriden. Er zeigte, dass die bei Substitution des Wasserstoffs durch die Radicale der Fettreihe sowohl im Ammonium, als auch im Radical des bereits substituirten Ammoniums entstehenden Körper bald in sehr naher krystallographischer Beziehung zu einander stehen, bald etwas entferntere Aehnlichkeiten zeigen, oder endlich sich ohne Zwang gar nicht mit einander vergleichen lassen. Von den 85 durch den ausgezeichneten dänischen Forscher studirten Verbindungen sollen hier nur diejenigen zusammengestellt werden, welche morphotrope Beziehungen aufweisen. Es sind der Kürze wegen, dem Originale

[1]) Kryst.-Kem. Undersögelser over homologe Forbindelser. Overs. Danske Vidensk. Selsk. Forhandl. 1882. Ein ausführliches Referat in Zeitschr. f. Kryst. 1884, 8, 246.

folgend, mit Me, E, Pr die Radicale Methyl CH_3, Aethyl C_2H_5, Propyl C_3H_7 ausgedrückt worden.

$5\,HgCl_2 . NR_4Cl$	System	$a:c$	$10\bar{1}1 . 01\bar{1}1$
Me_3H	hexagonal	1 : 1,1075	86° 2′
Me_4	„	1 : 1,1002	85° 52′
Me_2E_2	„	1 : 1,0855	85° 13′
E_4	„	1 : 1,0512	83° 53′
Pr_3H	„	1 : 1,0290	83° 0′
E_3H	„	1 : 1,0170	82° 30′
E_2H_2	„	1 : 1,0250	82° 50′
EH_3	„	1 : 0,9955	81° 35,5′

$PtCl_4 . 2\,NR_4Cl$	System	Axenverhältniss	β	$\bar{1}\bar{1}1 . \bar{1}11$ / $111 . 1\bar{1}1$	$111 . \bar{1}11$	$111 . 11\bar{1}$
Me_4	regulär	—	—	70° 32′	70° 32′	70° 32′
Me_3E	„	—	—	70° 32′	70° 32′	70° 32′
Me_2E_2	tetrag.	1 : 1,0875[1]	—	72° 43′	72° 43′	66° 4′
MeE_3	„	1 : 1,0108[2]	—	70° 49′	70° 49′	69° 57′
E_4	monokl.	0,9875 : 1 : 0,9348[3]	90° 46′	68° 42′ / 67° 59′	69° 19′	73° 52′

[1]) Groth u. Bodewig, Ber. chem. Ges. 1875, **8**, 240; Klein, Ann. Chem. Pharm. 1876, **181**, 368; $a:c = 1:1{,}0854$. — [2]) Klein, l. c. $a:c = 1:1{,}0193$. — [3]) Klein, l. c. tetragonal $a:c = 1{,}0149$. Liegt hier Dimorphie vor? Eine auffallende Aehnlichkeit mit dem letzten Gliede der Reihe hat das von C. Baerwald (Ber. chem. Ges. 1883, **16**, 528) untersuchte Dipropylallylammonium-Platinchlorid, $[(C_3H_7)_2 . C_3H_5 . N . HCl]_2PtCl_4$: es ist rhombisch mit $a:b:c = 0{,}9831:1:1{,}1217$; $111 . 1\bar{1}1 = 72^0\,58'$, $111 . \bar{1}11 = 74^0\,25'$.

	System	Axenverhältniss	β	$111 . 1\bar{1}1$	$111 . \bar{1}11$	$111 . 11\bar{1}$ / $1\bar{1}1 . 1\bar{1}\bar{1}$
		$AuCl_3 . NR_4Cl$:				
Me_4	tetragon.	1 : 0,8965	—	67° 27′	67° 27′	76° 32′
Me_3E	„	1 : 0,8693	—	66° 32′	66° 32′	78° 15′
Me_2E_2	„	1 : 0,8466	—	65° 45′	65° 45′	79° 43′
MeE_3	„	1 : 0,8016	—	64° 1′	64° 1′	82° 50′
E_4	monokl.	*a c b* 1,1498 : 1 : 1,3024[1])	*ab* 92° 2′	60° 10′	69° 13′	80° 30′ / 82° 30′

[1]) Ist hier und da des bequemeren Vergleiches halber den Krystallen eine von der üblichen abweichende Stellung gegeben worden, so wurde dies in jedem einzelnen Falle durch besondere Ueberschrift der Axen und deren Grössen, sowie durch Angabe der Lage des Winkels β hervorgehoben. Diese Ueberschriften beziehen sich jedesmal, wenn nichts Anderes betont worden ist, nur auf die eine unter denselben befindliche Zahlenzeile.

	System	Axenverhältniss	010.110	001.011	001.101
		$CuCl_2 . 2 NR_4Cl$:			
		b : 2*a* : *c*			
Me_4	rhomb.	0,8377 : 1 : 0,6679	50^0 3′	33^0 44′	38^0 34′
Me_3E	„	0,856 : 1 : 0,589	49^0 27′	30^0 25′	34^0 28′
		c/2			
MeE_3	tetragon.	1 : 0,7385	45^0 0′	36^0 27′	36^0 27′
E_4	„	1 : 0,6265	45^0 0′	32^0 4′	32^0 4′
		$HgCl_2 . 2 NR_4Cl$:			
		c : *b* : 3/2 *a*			
Me_4	rhomb.	0,7893 : 1 : 0,8649	51^0 43′	40^0 51′	47^0 38′
Me_3E	„	0,7263 : 1 : 0,8458	54^0 1′	40^0 13,5′	49^0 22′
Me_2E_2	„	0,766 : 1 : 0,866	52^0 32′	40^0 54′	48^0 10′
MeE_3	tetragon.	1 : 1,0737	45^0 0′	47^0 2′	47^0 2′
E_4	„	1 : 1,2190	45^0 0′	50^0 38′	50^0 38′

	System	Axenverhältniss	α	β	γ	010 . 100	010 . 001	100 . 001	010 . 110	001 . 011	001 . 101
$HgCl_2 . NR_4Cl$											
Me_4	monokl.	0,5657 : 1 : 0,4813	—	93° 33′	—	90° 0′	90° 0′	86° 27′	60° 33′	25° 10′	{41° 52′ 38° 53′
Me_3E	„	b a c 1,7675 : 1 : 0,8137	bc 91° 27′	—	—	90° 0′	88° 33′	90° 0′	60° 29,5′	{24° 58′ 24° 27′	39° 7′
Me_2E_2	rhomb.	0,5871 : 1 : 0,4676	—	—	—	90° 0′	90° 0′	90° 0′	59° 35′	25° 4′	38° 32′
E_4	triklin	0,6256 : 1 : 0,4946	91° 43′	93° 27,5′	90° 54,5′	88° 59′	88° 13,5′	86° 39′	{61° 17′ 62° 51,5′	{22° 27,5′ 22° 28,5′	{39° 34′ 36° 59′
$2HgCl_2 . NR_4Cl$											
Me_3E	rhomb.	0,8373 : 1 : 0,3847	—	—	—	90° 0′	90° 0′	90° 0′	50° 3,5′	21° 3′	24° 41′
Me_2E_2	„	c/3 0,8214 : 1 : 0,3062	—	—	—	90° 0′	90° 0′	90° 0′	50° 36′	17° 6′	20° 27′
MeE_3	monokl.	0,8073 : 1 : 0,3641	—	92° 37′	—	90° 0′	90° 0′	87° 23′	51° 7,5′	19° 59′	{24° 42′ 23° 49′
E_4	triklin	1,3265 : 1 : 1,3227	83° 29′	109° 50′	116° 15′	92° 9′	88° 42′	71° 53′	{49° 47′ 47° 22′	{20° 27′ 20° 46,5′	{24° 46′ 15° 0′
$2HgCl_2 . NR_3HCl$											
Me_3H	triklin	0,9033 : 1 : 0,4042	85° 13,5′	98° 48,5′	87° 46′	93° 1′	84° 49,5′	80° 58′	{46° 28′ 49° 49′	{22° 27′ 21° 2′	{26° 7′ 22° 45′
E_3H	monokl.	0,7353 : 1 : 0,3560		94° 18′		90° 0′	90° 0′	85° 42′	53° 45′	19° 33′	{26° 35′ 24° 59′
$5HgCl_2 . 2NR_2H_2Cl$									010 . 210		
Me_2H_2	triklin	1,9605 : 1 : 0,8685	95° 5,5′	98° 40,5′	90° 17′	88° 56′	84° 48′	81° 16′	{45° 14′ 46° 20′	{24° 0′ 22° 23′	{25° 3′ 22° 14′
E_2H_2	monokl.	1,820 : 1 : 0,6873	90° 0′	96° 30,5′	90° 0′	90° 0′	90° 0′	83° 29,5′	010 . 210 47° 52′	34° 19′	{21° 21′ 19° 47,5′

	System	Axenverhältniss	β	110 . 010	001 . 011	001 . 101

$PtCl_4 . 2\,NR_3HCl$:

Me_3H	regulär	—	—	45° 0′	45° 0′	45° 0′
E_3H	monoklin	1,0028 : 1 : 0,9332 [1])	99° 37′	44° 40′	42° 37′	46° 35′ 37° 54′

[1]) Topsöe, Sitzb. Akad. Wien 1876, **73**, Abth. 2, 105.

$PtCl_4 . 2\,NR_2H_2Cl$:

Me_2H_2	rhomb.	0,9956 : 1 : 0,9764 [1])	90° 0′	45° 7,5′	44° 19′	44° 26,5′
E_2H_2	monoklin	0,9270 : 1 : 0,8575 [2])	93° 46′	47° 14′	40° 33′	41° 2′ 44° 30′

[1]) Herr Hiortdahl (Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 463) beschrieb noch eine zweite rhombische Modification: 0,6216 : 1 : 0,8899. Vergl. auch Luedecke, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 325. — [2]) Vergl. Topsöe, Wien. Akad. Sitzb. 1876, **73**, Abth. 2, 102.

$PtCl_4 . 2\,NRH_3Cl$:

MeH_3	hexagon.	1,7321 : 1 : 1,5652 [1])	—	30° 0′	57° 29′	42° 10′
EH_3	„	1,7321 : 1 : 1,1965 [2])	—	30° 0′	50° 6,5′	34° 38′
PrH_3	monoklin	1,6536 : 1 : 1,4135	104° 26,5′	31° 59′	53° 51′	34° 28′ 46° 41,5′

[1]) Vergl. Luedecke, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 326. Das hier angeführte Axenverhältniss entspricht $\sqrt{3} : 1 : c$. — [2]) Vergl. Topsöe, Sitzb. Akad. Wien 1876, **73**, Abth. 2, 98.

$AuCl_3 . NR_3HCl$:

Me_3H	rhomb.	0,8618 : 1 : ($c/2$) 0,7711 [1])	—	49° 14′	37° 38′	41° 49′
E_3H	monoklin	0,8231 : 1 : 0,7840	102° 39′	51° 10′	37° 5′	37° 28′ 49° 30′

[1]) Herr Hiortdahl (Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 466) hat diese Verbindung als monoklin 0,8546 : 1 : 0,8564 $\beta = 98^0\,31'$ beschrieben. Vielleicht liegt Dimorphie vor?

$AuCl_3 . NRH_3Cl$:

MeH_3	monoklin	2,533 : 1 : 1,637	107° 30′	22° 29′	57° 21,5′	37° 24,5′ 27° 18′
EH_3 [1])	„	2,5838 : 1 : 1,6566	109° 43,5′	22° 21′	57° 20′	37° 36,5′ 26° 23,5′
PrH_3	„	2,9405 : 1 : 1,4930	105° 25,5′	19° 26′	55° 12,5′	29° 30′ 23° 19,5′

[1]) Vergl. Topsöe, Sitzb. Akad. Wien 1876, **73**, Abth. 2, 97.

$HgCl_2 . 2\,NRH_3Cl$:

MeH_3	monoklin	0,6030 : 1 : 0,8488	96° 20′	59° 4′	40° 9′	58° 56′ 50° 24′
EH_3 [1])	tetragon.	1 : 0,9243	—	45° 0′	42° 45′	42° 45′

[1]) Vergl. Topsöe, Sitzb. Akad. Wien. 1876, **73**, Abth. 2, 96.

	System	Axenverhältniss	010 . 110	001 . 011	001 . 101
		$2\,HgCl_2 . NRH_3Cl$:			
MH_3	rhomb.	2a 1,5264 : 1 : 0,4853	33° 13′	25° 53′	32° 27′
EH_3	„	2a 1,6118 : 1 : 0,4889	31° 49′	26° 3′	31° 14,5′
PrH_3	hexagon.	$\sqrt{3}$ 1,7321 : 1 : 0,5324	30° 0′	28° 2′	31° 35′
		$CuCl_2 . 2\,NRH_3Cl$:			
MeH_3	rhomb.	0,972 : 1 : 0,833	45° 49′	39° 48′	40° 46′
EH_3 [1])	„	0,9980 : 1 : 0,9532	45° 3′	43° 37′	43° 41′

[1]) Vergl. Topsöe, Sitzber. Akad. Wien. 1876, **73**, Abth. 2, 94.

Um den Einfluss der successiven Substitution der Wasserstoffatome des Ammoniums durch ein und dasselbe Radical (Me bezw. E) oder denjenigen, welchen der Ersatz des letzten Wasserstoffs in Trimethyl- bezw. Triäthyl-Ammmonium-Verbindungen durch Aethyl bezw. Methyl hervorruft, wahrzunehmen, sind folgende Zusammenstellungen geeignet:

	System	Axenverhältniss	010 . 110	001 . 011	001 . 101
		$PtCl_4 . 2\,NR_4Cl$:			
MeH_3	hexagon.	$\sqrt{3}$ 1,7321 : 1 : 1,5652 = 1 : 0,5784 : 0,9037	30° 0′	57° 29′	42° 10′
Me_2H_2	rhomb. α	0,9956 : 1 : 0,9764 [1])	45° 7,5′	44° 19′	44° 26,5
	„ β	b a c 1 : 0,6216 : 0,8899 [2])	32° 52′	55° 4′	41° 40′
Me_3H	regulär	—	45° 0′	45° 0′	45° 0′
Me_4	„	—	45° 0′	45° 0′	45° 0′

[1]) Vergl. Luedecke, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 325. — [2]) Hiortdahl, Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 463. Die hexagonale Verbindung MeH_3 besitzt, wie man sieht, Aehnlichkeiten mit der β-Modification von Me_2H_2.

	System	Axenverhältniss	β	010 . 110	001 . 011	001 . 101
		$AuCl_3 . NR_4Cl$:				
Me_2H_2	monoklin	0,7927 : 1 : 0,7303	95° 8′	52° 21′	36° 1′	{45° 0,5′ {40° 17,5′
Me_3H	rhomb.	c/2 0,8618 : 1 : 0,7711	—	49° 14′	37° 38′	41° 49′
Me_4	tetragon.	1 : 0,8965	—	45° 0′	41° 52,5′	41° 52,5′
		$HgCl_2 . 2\,NR_4Cl$:				
MeH_3	monoklin	0,6030 : 1 : 0,8488	96° 20′	59° 4′	40° 9′	{58° 56′ {50° 24′
Me_2H_2	„	2c 0,6515 : 1 : 0,9110	94° 56′	56° 56′	39° 51′	{57° 45′ {51° 13′
Me_3H	„	2c 0,7033 : 1 : 0,9396	92° 1′	54° 54′	43° 12′	{54° 31,5′ {51° 54′
Me_4	rhomb.	0,7893 : 1 : 0,8649	90° 0′	60° 2′	38° 17′	53° 50′

	010 . 100	010 . 001	100 . 001	010 . 110	001 . 011	001 . 101
$HgCl_2 . NR_4Cl$:						
Me_3H monoklin $c/_2$ 1,6165 : 1 : 0,8269	90° 0′	90° 0′	82° 42′	58° 3′	39° 21,5′	28° 32,5′ 25° 27′
Me_4 monoklin b a 1,767 : 1 : 0,850	90° 0′	86° 27′	90° 0′	60° 33′	41° 52′ 38° 53′	25° 40′
$2 HgCl_2 . NR_4Cl$:						
MeH_3 rhombisch 0,7632 : 1 : 0,4853	90° 0′	90° 0′	90° 0′	52° 38′	25° 53′	32° 27′
Me_2H_2 monoklin $a/_3$ $c/_3$ 0,7812 : 1 : 0,5011	90° 0′	90° 0′	76° 13′	52° 49′	25° 57′	36° 19′ 28° 23′
Me_3H triklin 0,9033 : 1 : 0,4042	93° 1′ γ 87° 46′	84° 49,5′ α 85° 13,5′	80° 58′ β 98° 48,5′	49° 49′ 46° 48′	22° 27′ 21° 2′	26° 7′ 22° 45′

	System	Axenverhältniss	β	010 . 110	001 . 011	001 . 101
$CuCl_2 . 2 NR_4Cl$:						
MeH_3	rhomb.	0,972 : 1 : 0,833	—	45° 49′	39° 58′	40° 46′
Me_2H_2	„	0,895 : 1 : 0,688	—	48° 11′	34° 31′	37° 33′
Me_4	„	b $2a$ 0,8377 : 1 : 0,6679	—	50° 3′	33° 44′	38° 34′
$PtCl_4 . 2 NR_4Cl$:						
EH_3	hexag.	$\sqrt{3}$ 1,7321 : 1 : 1,1965	—	30° 0′	50° 6′	34° 48′
E_2H_2	monokl.	1,3034 : 1 : 1,2203	94° 28,5′	37° 35′	50° 35,5′	45° 12′ 41° 2′
E_3H	„	1,4979 : 1 : 1,2665	95° 31′	33° 51′	51° 34,5′	42° 29′ 37° 54′
E_4	„	0,9875 : 1 : 0,9348	90° 46′	44° 38,5′	43° 4′	43° 47′ 43° 4′

Nimmt man die Hemipyramiden {111} und {$\bar{1}$11} der beiden mittleren Verbindungen als {110} bezw. {011} an, so ergiebt sich für die drei letzten Glieder der Reihe auch folgende Annäherung:

E_2H_2	monokl.	0,9270 : 1 : 0,8575	93° 46′	47° 14′	40° 33′	41° 2′ 44° 30′
E_3H	„	1,0028 : 1 : 0,9332	99° 37′	44° 40′	42° 37′	37° 54′ 46° 35′
E_4	„	0,9875 : 1 : 0,9348	90° 46′	44° 38,5′	43° 4′	43° 3′ 43° 47′

Vergl. auch die Dipropylallylverbindung S. 233.

	001.010	100.010	100.001	010.110	001.110	001.101
			$AuCl_3 . NR_4Cl$:			
EH_3 monoklin 2,5838:1:1,6566	90° 0′	90° 0′	70°16,5′	22°21′	57°20′	37°36,5′ 26°23,5′
E_2H_2 rhombisch 2c b a 0,9670:1:0,7954	90° 0′	90° 0′	90° 0′	45°58′	38°30′	39°27′
E_3H monoklin 0,8231:1:0,7840	90° 0′	90° 0′	77°21′	51°10′	37°25′	37°28′ 49°30′
E_4 monoklin b a c 1:1,4498:1,3024	87°58′	90° 0′	90° 0′	49°43′ 47°25′	37°32′	41° 2′

	α	β	γ	010.110	001.011	001.101
			$HgCl . NR_4Cl$:			
E_2H_2 rhombisch ⅔a 0,6568:1:0,4624	90° 0′	90° 0′	90° 0′	56°42′	24°49′	35° 9′
E_4 triklin 0,6256:1:0,4946	91°43′	93°27,5′	90°54,5′	61°17′ 62°51,5′	22°27,5′ 22°28,5′	39°34′ 36°59′
			$2 HgCl . NR_4Cl$:			
EH_3 rhombisch 0,8059:1:0,4889	—	—	—	51° 8′	26°3′	31°14,5′
E_3H monoklin 0,7353:1:0,3560	—	94°18′	—	53°45′	19°33′	26°35′ 24°59′
E_4 triklin 1,3265:1:1,3227	83°29′	109°50′	116°15′	49°47′ 47°22′	20°27′ 20°46,5′	15° 0′ 24°46′

	System	Axenverhältniss	β	010.110	001.011	001.101
			$CuCl_2 . 2 NR_4Cl$:			
EH_3	rhomb.	0,9980:1:0,9532	—	45° 3′	43°37′	43°41′
E_3H	monokl.	1,0674:1:0,9745	98°16′	46°34′	43°58′	50°37′ 41°51′
E_4	tetrag.	1:0,8865	—	45° 0′	41°33,5′	41°33,5′
			$AuCl_3 . NMe_3RCl$:			
Me_3H	rhomb.	0,8618:1:0,7711	—	49°14′	37°38′	41°49′
Me_3E	tetrag.	1:0,8693	—	45° 0′	41° 0′	41° 0′
			$HgCl_2 . 2 Me_3RCl$:			
Me_3H	monokl.	0,7033:1:0,9396	92° 3′	54°54′	43°12′	54°31,5′ 51°54′
Me_3E	rhomb.	0,7263:1:0,8458	—	54° 1′	40°13,5′	49°22′
			$HgCl_2 . NMe_3RCl$:			
Me_3H	monokl.	c/2 1,6165:1:0,8269	97°18′	31°57′	39°21,5′	28°32,5′ 25°27,5′
Me_3E	„	1,7675:1:0,8137	91°27′	29°30,5′	39° 7′	24°58′ 24°27′

	α	β	γ	010.110	001.011	001.101
			$2\,HgCl_2 . NMe_3RCl$:			
Me_3H triklin 0,9033:1:0,4042	85° 13,5′	98° 48,5′	87° 46′	{49° 49′ / 46° 28′	{22° 27′ / 21° 2′	{26° 7′ / 22° 45′
Me_3E rhombisch 0,8373:1:0,3847	—	—	—	50° 3,5′	21° 3′	24° 41′

	System	Axenverhältniss	β	010.110	001.011	001.101
			$PtCl_4 . 2\,NE_3RCl$:			
E_3H	monokl.	1,4979:1:1,2665	95° 31′	44° 40′	42° 37′	{37° 54′ / 46° 35′
E_3Me	tetrag.	1:1,0108	—	45° 0′	45° 18′	45° 18′
			$AuCl_3 . NE_3RCl$:			
E_3H	monokl.	0,8231:1:0,7840	102° 39′	51° 10′	37° 25′	{49° 30′ / 37° 28′
E_3Me	tetrag.	1:0,8016	—	45° 0′	38° 43′	38° 43′
			$2\,HgCl_2 . NE_3RCl$:			
E_3H	monokl.	0,7353:1:0,3560	94° 18′	53° 45′	19° 33′	{26° 35′ / 24° 59′
E_3Me	„	0,8073:1:0,3641	92° 37′	51° 7,5′	19° 59′	{24° 42′ / 23° 49′
			$CuCl_2 . 2\,NE_3RCl$:			
E_3H	monokl.	1,0674:1:0,9745	98° 16′	46° 34′	43° 58′	{50° 27′ / 41° 51′
E_2Me	tetrag.	1:1,044	—	45° 0′	46° 14′	46° 14′

Aus den vorstehenden Beispielen ergiebt sich, dass die successive Substitution des Wasserstoffs durch die Radicale der Fettreihe oder, was dasselbe ist, durch Methyl durchaus nicht gleichsinnige Veränderungen hervorruft. Bald wird das System fort und fort weniger symmetrisch, bald schlägt die Wirkung plötzlich um und es findet eine Umkehr zu Systemen mit höherer Symmetrie statt, bald endlich tritt überhaupt keine Systemänderung ein und die Körper, die sich durch sehr abweichenden Gehalt an CH_3- bezw. $CH_2 . CH_3$- u. s. w. Gruppen unterscheiden, ähneln krystallographisch einander so sehr, dass sie für isomorph gelten könnten. Vergl. z. B. die Reihe 5 $HgCl_2 . NR_4Cl$ (S. 233).

Von anderweitigen Reihen, in denen krystallographische Beziehungen beobachtet wurden, möge noch folgende Auswahl angeführt werden [1]):

[1]) Zahlreiche weitere Fälle finden sich entweder in Originalabhandlungen oder Referaten in der Zeitschr. f. Kryst. herausgegeben von P. Groth, Bd. 1 bis 15 und 17 bis 20 (Leipzig, 1877—1892).

1. Ammoniumplatinchlorid,	$(NH_4)_2PtCl_6$	regulär		
2a. Ammoniumsiliciumfluorid,	$(NH_4)_2SiFl_6$	„ [1]		
				$0001.10\bar{1}1$
2b. „	„	hexag.	1 : 1,6530	62° 21′ [1]
3. Methylammoniumplatinchlorid,	$(NH_3.CH_3)_2PtCl_6$	„	1 : 1,5652	61° 6′ [2]
4. Methylammoniumzinnchlorid,	$(NH_3.CH_3)_2SnCl_6$	„	1 : 1,5071	60° 7′ [3]

$$= \left\{ \begin{array}{c} a : a\sqrt{3} : c \\ 0,5773 : 1 : 0,8700 \end{array} \right.$$

5. Dimethylammoniumplatinchlorid, $[NH_2(CH_3)_2]_2PtCl_6$
rhombisch 0,6216 : 1 : 0,8899 [3]

6. Isopropylammoniumplatinchlorid, $(NH_3.C_3H_7)_2PtCl_6$
rhombisch 0,6136 : 1 : 0,8204 [3]

7. Propylammoniumplatinchlorid, $(NH_3.C_3H_7)_2PtCl_6$
b : a : c
monoklin 0,6046 : 1 : 0,8585 $\beta = 104^0\ 2'$ [4]

[1]) Marignac, Ann. chim. phys. 1860 [3], **60**, 302. — [2]) Luedecke, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 325. — [3]) Hiortdahl, ibid. 1882, **6**, 456 ff. — [4]) Topsöe, Sitzungsber. Akad. Wien 1876, **73**, Abth. 2, 45.

1. Anilinhydrobromid,	$C_6H_5NH_2.HBr$	rhomb.	0,7230 : 1 : 0,8130
2. Aethylanilinhydrobromid,	$C_6H_5NH.C_2H_5.HBr$	„	0,7185 : 1 : 0,8180
3. Diäthylanilinhydrobromid,	$C_6H_5N(C_2H_5)_2.HBr$	monokl.	0,7550 : 1 : 1,1254 $\beta = 96^0\ 56'$

Hiortdahl, Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 471 ff.

				120 . 100
1. Anilincadmiumbromid,	$C_6H_5NH_2.HBr.CdBr_2$	rhombisch	0,7943 : 1 : 0,3044	57° 49′
2. Methylanilincadmiumbromid,	$C_6H_5NH.CH_3.HBr.CdBr_2$	rhombisch	0,7945 : 1 : 0,3008	57° 49′
3. Aethylanilincadmiumbromid,	$C_6H_5.NH.C_2H_5.HBr.CdBr_2$	rhombisch	0,7935 : 1 : 0,3044	57° 47′

Hiortdahl, l. c. S. 472 ff.

					$11\bar{1}.100$	$133.\bar{1}\bar{3}3$
1. Anilinzinnchlorid,	$(C_6H_5NH_2.HCl)_2SnCl_4$	monoklin	1,4904 : 1 : 1,9456	$\beta = 92^0\ 40'$	59° 53′	
2. Methylanilinzinnbromid,	$(C_6H_5NH.CH_3.HBr)_2SnBr_4$	monoklin		$\beta = 95^0\ 4'$	—	41° 27′
3. Aethylanilinzinnbromid,	$(C_6H_5NH.C_2H_5.HBr)_2SnBr_4$	monoklin	1,5527 : 1 : 3,4201	$\beta = 94^0\ 50'$	59° 12	41° 28′
4. Paratoluidinzinnchlorid,	$(C_7H_7.NH_2.HCl)_2SnCl_4$	monoklin	1,8341 : 1 : 3,3702	$\beta = 98^0\ 40'$	64° 6′	—

Hiortdahl, l. c. S. 490, 473, 475, 484.

1. Dimethyläthylphenylammonium-Zinkjodid,
$[N(CH_3)_2C_2H_5.C_6H_5]_2ZnJ_4$ monoklin 0,7374 : 1 : 0,5642 $\beta = 93^0\ 0'$
2. Trimethylphenylammonium-Zinkjodid,
$[N(CH_3)_3C_6H_5]_2ZnJ_4$ rhombisch 0,7089 : 1 : 0,5780

Hiortdahl, l. c. S. 481, 483.

			$110.11\bar{1}$	$110.10\bar{1}$
1. Aethylpiperidinplatinchlorid,	$(C_5H_{10}.C_2H_5.N.HCl)_2PtCl_4$			
	monoklin $1{,}0829:1:1{,}0972$	$\beta = 92^0\,37'$	—	$61^0\,49'$
2. Isopropylpiperidinplatinchlorid,	$(C_5H_{10}.C_3H_7.N.HCl)_2PtCl_4$			
	monoklin $1{,}0780:1:1{,}0140$	$\beta = 91^0\,31'$	$37^0\,35'$	$63^0\,29'$
3. Isopropylpiperidinzinnchlorid,	$(C_5H_{10}.C_3H_7.N.HCl)_2SnCl_4$			
	monoklin $1{,}0810:1:0{,}9763$	$\beta = 92^0\,7'$	—	—
4. Propylpiperidinzinnchlorid,	$(C_5H_{10}.C_3H_7.N.HCl)_2SnCl_4$			
	tetragonal $1:0{,}8248$		—	—
5. Isobutylpiperidinplatinchlorid,	$(C_5H_{10}.C_4H_9.N.HCl)_2PtCl_4$			
	tetragonal $1:0{,}9396$		$36^0\,58'$	$61^0\,2{,}5'$
6. Isobutylpiperidinzinnchlorid,	$(C_5H_{10}.C_4H_9.N.HCl)_2SnCl_4$			
	tetragonal $1:0{,}9634$		—	—

Hiortdahl, l. c. S. 485 ff.

Hier liegen die Verhältnisse so klar, dass Erläuterungen überflüssig wären. Betont möge nur werden, dass eine der Zusammensetzung entsprechende Continuität nicht aufzufinden ist, dass z. B., während in manchen Fällen die Substitution eines der Radicale C_nH_{2n+1} durch ein Homologes eine mehr oder weniger entfernte morphotrope Wirkung ausübt, sie in anderen eine an Isomorphie reichende Aehnlichkeit der Producte nach sich zieht, welche auch im Stande sind, Mischkrystalle mit allen Eigenschaften isomorpher Mischungen zu liefern. Dies trifft z. B. bei den Anilinzinn- und Anilincadmium-Bromiden zu. Die Radicale C_nH_{2n+1} sind also, wie schon aus den Untersuchungen des Herrn Topsöe gefolgert wurde, bald entfernt morphotrop, bald isomorphotrop und im letzteren Falle, wie es Herr Hiortdahl zeigte, zu Mischkrystallbildungen geneigt und fähig.

			$a/2 : b : c/3$	
1. Phtalsäure,	$C_6H_4(CO_2H)_2$	monokl.	$0{,}3542:1:0{,}4483$	$\beta = 93^0\,35'$
2. Phtalsäure-Anhydrid,	$C_6H_4(CO)_2O$	rhomb.	$0{,}5549:1:0{,}4173$	
3. Itaconsäure,	$C_3H_4(CO_2H)_2$	„	$1{,}2549:1:0{,}5812$	
4. Itaconsäure-Anhydrid,	$C_3H_4(CO)_2O$	„	$0{,}6168:1:0{,}4545$	
5. Bernsteinsäure,	$C_2H_4(CO_2H)_2$	„	$0{,}5984:1:0{,}5739$	
6. Bernsteinsäure-Anhydrid,	$C_2H_4(CO)_2O$	„	$0{,}5952:1:0{,}4617$	
7. Maleïnsäure,	$C_2H_2(CO_2H)_2$	monokl.	$0{,}7386:1:0{,}7015$	$\beta = 117^0\,7'$
8. Maleïnsäure-Anhydrid,	$C_2H_2(CO)_2O$	rhomb.	$0{,}6408:1:0{,}4807$	

Muthmann u. Ramsay, Zeitschr. f. Kryst. 1890, **17**, 74; Bodewig, ibid. 1881, **5**, 556 ff. Negri, Riv. di miner. 1891, **9**, 84.

---

1. Chloralid,	$C_3HCl_3O_3(CHCCl_3)$	
	monoklin $1{,}2083:1:0{,}3620$	$\beta = 95^0\,8'$ [1]
2. Trichlormilchsäure-Bromalid,	$C_3HCl_3O_3(CHCBr_3)$	
	monoklin $1{,}2216:1:0{,}3733$	$\beta = 93^0\,32'$ [2]
3. Tribrommilchsäure-Chloralid,	$C_3HBr_3O_3(CHCCl_3)$	
	monoklin ? $:1:0{,}3642$	$\beta = 95^0\,44'$ [2]
4. Bromalid,	$C_3HBr_3O_3(CHCBr_3)$	
	monoklin, wahrscheinl. ähnlicher Gestalt [2]	

[1] Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 594. — [2] Bodewig, ibid. 1881, **5**, 574.

---

1. Trimethylsulfinchloroplatinat, $2\,(CH_3)_3ClS.PtCl_4$
regulär 001.111 = 54° 44′ 111.$\bar{1}$11 = 70° 32′ [1])

2. Dimethyläthylsulfinchloroplatinat, $2\,(CH_3)_2C_2H_5ClS.PtCl_4$
regulär 001.111 = 54° 44′ 111.$\bar{1}$11 = 70° 32′ [1])

3. Diäthylmethylsulfinchloroplatinat, $2\,CH_3(C_2H_5)_2ClS.PtCl_4$
regulär 001.111 = 54° 44′ 111.$\bar{1}$11 = 70° 32′ [2])

4. Aethylmethyläthylsulfinchloroplatinat, $2\,C_2H_5.CH_3.C_2H_5ClS.PtCl_4$
monokl. 1,1236 : 1 : 0,7794 β = 129° 24,5′ 001.$\bar{1}$11 = 55° 14′ 110.$\bar{1}$11 = 69° 5′ [1])

5. Triäthylsulfinchloroplatinat, $2\,(C_2H_5)_3ClS.PtCl_4$
monokl. 1,4930 : 1 : 1,6504 β = 125° 12′ {001.100 = 54° 48′ 001.110 = 68° 37′ [1]) | 100.10$\bar{1}$ = 57° 5′ 110.10$\bar{1}$ = 69° 51,5′}

6. Triäthylseleninchloroplatinat, $2\,(C_2H_5)_3ClSe.PtCl_4$
monokl. 1,7899 : 1 : 1,8266 β = 121° 54′ {001.100 = 58° 6′ 001.110 = 73° 6′ [3]) | 100.10$\bar{1}$ = 59° 54′ 110.10$\bar{1}$ = 74° 0′}

[1]) Laird, Zeitschr. f. Kryst. 1888, **14**, 1. — [2]) La Valle, bei Nasini und Scala, Accad. Lincei, Rendic. 1888 [4], **4**, 1. Sem., 237. — [3]) Schimper, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 218. Negri, Riv. di miner. 1891, **9**, 75.

Nach Herrn Laird sollen 3 und 4 identisch und monoklin sein, während Herr La Valle die Verschiedenheit beider Substanzen nachwies. Bemerkenswerth ist bei den drei monoklinen Gliedern der Reihe die continuirliche Zunahme der Axen *a* und *c* und Abnahme des Winkels β, sowie das nahezu gleiche Verhältniss *c* : *a* bei 6 und 5, welches 1,0206 bezw. 1,1054 entspricht.

---

1. Dijodäthylcinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O.2\,C_2H_5J.2\,H_2O$
rhombisch 0,7341 : 1 : 0,9557

2. Jodäthyljodmethylcinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.CH_3J.2\,H_2O$
rhombisch 0,6992 : 1 : 0,9662

Fock, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **7**, 53.

---

1. Methylphenylsulfon, $CH_3.SO_2C_6H_5$
monoklin 0,8328 : 1 : 0,2968 β = 92° 16′

2. Monochlormethylphenylsulfon, $CH_2Cl.SO_2C_6H_5$
triklin 1,0793 : 1 : 1,0950 α = 98° 37′, β = 116° 37′, γ = 69° 32′

3. Monojodmethylphenylsulfon, $CH_2J.SO_2C_6H_5$
monoklin 1,2292 : 1 : 0,5647 β = 90° 52′

4. Monobrommethylphenylsulfon, $CH_2Br.SO_2C_6H_5$
monoklin 1,2633 : 1 : 0,5685 β = 90° 39′

5. Dichlormethylphenylsulfon, $CHCl_2.SO_2C_6H_5$
monoklin 0,9951 : 1 : 1,0845 β = 91° 26′

6. Dibrommethylphenylsulfon, $CHBr_2.SO_2C_6H_5$
monoklin 0,9681 : 1 : 1,0500 β = 91° 2′

7. Methyl-p-tolylsulfon, $CH_3.SO_2C_7H_7$
monoklin 2,3792 : 1 : 0,7247 β = 96° 35′

8. Monochlormethyl-p-tolylsulfon, $CH_2Cl.SO_2C_7H_7$
rhomb. 0,6071 : 1 : 0,7865

9. Monojodmethyl-p-tolylsulfon, $CH_2J.SO_2C_7H_7$
monoklin 1,3510 : 1 : 0,4091 β = 93° 18′

10. Monobrommethyl-p-tolylsulfon, $CH_2Br.SO_2C_7H_7$
monoklin 1,2988 : 1 : 0,4075 β = 93° 37′

11.	Dichlormethyl-p-tolylsulfon,	$CHCl_2 . SO_2C_7H_7$ rhomb. 0,5324 : 1 : 0,7912
12.	Dibrommethyl-p-tolylsulfon,	$CHBr_2 . SO_2C_7H_7$ monoklin 1,3846 : 1 : 1,1036 β = 116° 0′
13.	Propylphenylsulfon,	$C_3H_7 . SO_2C_6H_5$ monoklin 1,1481 : 1 : 0,9018 β = 99° 19′
14.	Propyl-p-tolylsulfon,	$C_3H_7 . SO_2 . C_7H_7$ monoklin 2,0472 : 1 : 1,4407 β = 98° 45′
15.	Benzylphenylsulfon,	$C_7H_7 . SO_2 . C_6H_5$ rhomb. 0,4557 : 1 : 0,6749
16.	Aethylidenjodphenylsulfon,	$CH_3 . CHJ . SO_2C_6H_5$ monoklin 1,3517 : 1 : 2,0929 β = 93° 38′
17.	Aethylidenchlor-p-tolylsulfon,	$CH_3 . CHCl . SO_2C_7H_7$ rhomb. 0,5207 : 1 : 0,7851
18.	Aethylidenjod-p-tolylsulfon,	$CH_3 . CHJ . SO_2C_7H_7$ monoklin 1,4046 : 1 : 1,1157 β = 116° 39′
19.	Aethylphenylsulfon,	$C_2H_5SO_2 . C_6H_5$ monoklin 1,3333 : 1 : 0,7270 β = 93° 3′
20.	Aethyl-p-tolylsulfon,	$C_2H_5SO_2C_7H_7$ rhomb. 1,3872 : 1 : 0,7291

Die Körper 1 bis 18 untersuchte Herr Brugnatelli, Giorn. di miner. 1890, **1**, 202 und 1891, **2**, 125. — Die hier wiedergegebenen Zahlen weichen vielfach von denjenigen, die derselbe Krystallograph für die Abhandlung des Herrn R. Otto (Journ. f. prakt. Chem. 1889 [2], **40**, 505) geliefert hat, etwas ab, doch scheinen sie genauer als jene zu sein. Die beiden letzten Substanzen untersuchte Herr Fock, Zeitschr. f. Kryst. 1883, **7**, 46.

In vorstehender Reihe sieht man deutlich den eine Verringerung der Symmetrie bewirkenden Einfluss des ersten eintretenden Chloratoms und das Symmetrischerwerden der Form durch Hinzukommen des zweiten Chloratoms beim Vergleich von 1, 2 und 5, hingegen ein entgegengesetztes Verhalten bei 7, 8 und 11. Bemerkenswerth ist ferner die meist nicht analoge morphotrope Aenderung, welche das Chlor (2, 8, 11, 17) einerseits und die sich isomorphotrop verhaltenden Brom und Jod andererseits hervorrufen (3 und 4, 9 und 10, 12, 18), obwohl in einem Falle auch die erwartete Aehnlichkeit zu Tage tritt (5 und 6). Hervorzuheben ist indessen die Mischbarkeit von 2 und 3 in der Form der letzteren Verbindung, woraus vielleicht auf die Dimorphie des Chlor-Abkömmlings geschlossen werden darf und sich die Nichtübereinstimmung seiner stabilen Gestalt mit denjenigen der entsprechenden Jod- bezw. Brom-Derivate erklärt.

1.	Ditolyltrichloräthan,	$CCl_3.CH.(C_7H_7)_2$ monoklin 0,7755 : 1 : 1,8783 β = 99° 49′
2.	Diphenyltribromäthan,	$CBr_3.CH(C_6H_5)_2$ monoklin 1,2142 : 1 : 0,6048 β = 100° 31′
	Diphenyltrichloräthan,	$CCl_3CH(C_6H_5)_2$ monokl., wahrscheinl. isomorph mit 2.
3.	Dimonobromphenyltrichloräthan,	$CCl_3CH(C_6H_4Br)_2$ rhomb. 0,5103 : 1 : 0,4043
4.	Dimonochlornitrophenyltrichloräthan,	$CCl_3CH(C_6H_3NO_2Cl)_2$ monoklin 1,3104 : 1 : ? β = 110° 35′
5.	Diphenyldibromäthan,	$CBr_2HCH(C_6H_5)_2$ monoklin 1,2221 : 1 : 0,4247 β = 105° 22′
6.	Diphenyldichloräthylen,	$CCl_2C(C_6H_5)_2$ monoklin 1,3367 : 1 : 1,7588 β = 119° 46′

7. Dimonochlorphenyldichloräthylen, $CCl_2C(C_6H_4Cl)_2$ rhomb. 0,4246 : 1 : 0,5122
8. Dimonobromphenyldichloräthylen, $CCl_2C(C_6H_5Br)_2$ rhomb. 0,4211 : 1 : 0,5206

Hintze, Pogg. Ann. 1874, **152**, 265.

Isomorph sind 7 und 8, deren $a:b:c$ mit $c:b:a$ von 3 ähnlich sind, bei welcher Stellung indessen Abweichungen im Habitus eintreten würden. Unverkennbar sind auch die Aehnlichkeiten von 5 mit 2.

1.	Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3CH$ α-rhombisch	0,5716 : 1 : 0,5867		$110 . 1\bar{1}0$	$= 59^0\ 30'$ [1]
	Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3CH$ β-rhombisch	0,7888 : 1 : 0,6959 [2]			
2.	Triphenylmethan mit Krystallbenzol hexagonal	0,866 : 1 : 2,5565		$10\bar{1}0 . 01\bar{1}0$	$= 60^0\ 0'$ [1]
3.	Triphenylbrommethan, $(C_6H_5)_3CBr$ hexagonal	0,866 : 1 : 0,7844		„ „	$= 60^0\ 0'$ [1]
4.	Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3COH$ hexagonal	0,866 : 1 : 0,6984		„ „	$= 60^0\ 0'$ [2]
5.	Triphenylcarbinol-Aether, $(C_6H_5)_3COC_2H_5$ monoklin	0,6301 : 1 : 0,5504	$\beta = 120^0\ 49'$	110 . 010	$= 61^0\ 35'$ [1]
6.	Triphenylacetonitril, $(C_6H_5)_3C . CN$ monoklin	1,8495 : 1 : 1,8676	$\beta = 108^0\ 40'$	100 . 110	$= 60^0\ 17'$ [2]
7.	Triphenylessigsäure, $(C_6H_5)_3C . CO_2H$ monoklin	0,8346 : 1 : 0,9250	$\beta = 137^0\ 25{,}5'$	110 . 010	$= 60^0\ 33'$ [2]

[1]) Hintze, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **9**, 545 ff. — [2]) Groth, nach Messungen von Beckenkamp, Henriques, Fock und Calderon, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 478 ff. $0{,}866 = \frac{1}{2}\sqrt{3}$.

Herr Hintze macht auch auf den „pseudohexagonalen Winkel" $120^0\ 49'$ bei 5 aufmerksam und bemerkt l. c. S. 551: „Die Vergleichung der Winkel in der einzigen Symmetrieebene des monoklinen Systems mit denen in der vornehmsten Symmetrieebene des hexagonalen Systems, der basischen, scheint mir nicht ohne Berechtigung zu sein." Das Brom wirkt hier nicht, wie bei den von Herrn Groth studirten aromatischen Verbindungen, symmetrie-verringernd.

---

1. Tetraphenyläthan mit Krystallbenzol, $C_2H_2(C_6H_5)_4$ monoklin 0,4989 : 1 : 0,8418 $\beta = 109^0\ 14'$
2. Tetraphenyläthylen, $C_2(C_6H_5)_4$ triklin 1,1187 : 1 : 1,1000 $\alpha = 88^0\ 33'$, $\beta = 110^0\ 11'$, $\gamma = 119^0\ 51'$

Hintze, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **9**, 536.

1.	Acetamid,	$C_2H_3O . NH_2$	hexagon.	1 : 0,5887 [1]	
2.	Chloracetamid,	$C_2H_2ClO . NH_2$	monokl.	1,4460 : 1 : 3,9865	$\beta = 98^0\ 49'$ [1]
3.	Dichloracetamid,	$C_2HCl_2O . NH_2$	„	1,6468 : 1 : ?	$\beta = 128^0\ 31'$ [1]
4.	Trichloracetamid,	$C_2Cl_3O . NH_2$	„	1,7485 : 1 : 0,8490	$\beta = 101^0\ 24'$ [1]
5.	Tribromacetamid,	$C_2Br_3O . NH_2$	„	1,7339 : 1 : 0,8636	$\beta = 100^0\ 23'$ [2]

[1]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 554 ff. — [2]) Brezina, ibid. 1881, **5**, 587.

Der Eintritt des ersten Chloratoms setzt die ursprüngliche Symmetrie herab, die folgenden erhöhen sie aber nicht; das Brom wirkt dem Chlor isomorphotrop.

1.	Acetanilid, $C_6H_5.NH.C_2H_3O$ . . .	rhomb.	0,8488:1:1,0335 [1])	
2.	Dichloracetanilid, $C_6H_5.NH.C_2HCl_2O$ . .	monokl.	0,8539:1:0,7904	$\beta = 97^0\,31'$ [2])
3.	Methylacetanilid, $C_6H_5.NCH_3.C_2H_3O$ . .	rhomb.	0,8494:1:0,3953 [3])	
4.	Aethylacetanilid, $C_6H_5.NC_2H_5.C_2H_3O$ . .	rhomb.	0,8401:1:1,0064 [4]) [3])	
5.	Propylacetanilid, $C_6H_5.NC_3H_7.C_2H_3O$ . .	monokl.	1,3264:1: ?	$\beta = 101^0\,56'$ [3])
6.	Orthojodacetanilid, $C_6H_4.\underset{1}{NH}.C_2H_3O.\underset{2}{J}$ . .	rhomb.	0,6703:1:0,7514 [5])	
7.	o-Acetanisid, $C_6H_4.NH.C_2H_3O.OCH_3$	rhomb.	1,0640:1:2,0577 [5])	
8.	m-Jodacetanilid, $C_6H_4.\underset{1}{NH}.C_2H_3O.\underset{3}{J}$ . .	rhomb.	0,5182:1:0,2609 [6])	
9.	m-Nitroacetanilid, $C_6H_4.NH.C_2H_3O.NO_2$.	monokl.	0,7278:1:1,9772	$\beta = 98^0\,13'$ [5])
10.	p-Bromacetanilid, $C_6H_4.\underset{1}{NH}.C_2H_3O.\underset{4}{Br}$.	monokl.	1,5619:1:0,7221	$\beta = 117^0\,13'$ [7]) [8])
11.	p-Jodacetanilid, $C_6H_4.\underset{1}{NH}.C_2H_3O.\underset{4}{J}$ . .	monokl.	1,5954:1:0,7415	$\beta = 117^0\,13'$ [5])
12.	p-Nitroacetanilid, $C_6H_4.NH.C_2H_3O.NO_2$	rhomb.	0,8889:1:1,0445 [9])	
13.	p-Acetanisid, $C_6H_4.NH.C_2H_3O.OCH_3$	rhomb.	*c* ! *b* 2*a* 0,8304:1:1,3490 [5])	
14.	o-Nitro-p-Bromacetanilid, $C_6H_3.\underset{1}{NH}.C_2H_3O.\underset{2}{NO_2}.\underset{4}{Br}$	triklin	0,728 :1:0,378	$\alpha = 104^0\,44'$ $\beta = 95^0\,25'$ $\gamma = 92^0\,19'$ [10])
15.	m-Nitro-p-Bromacetanilid, $C_6H_3.\underset{1}{NH}.C_2H_3O.\underset{3}{NO_2}.\underset{4}{Br}$	monokl.	0,690 :1:0,563 ($a:c = 1,22$)	$\beta = 112^0\,6'$ [10])
16.	m-Nitro-p-Jodacetanilid, $C_6H_3.NH.C_2H_3O.NO_2.J$	monokl.	0,660 :1:0,565 ($a:c = 1,19$)	$\beta = 115^0\,23'$ [11])
17.	m-Nitro-p-Jodanilin, $C_6H_3.\underset{1}{NH_2}.\underset{3}{NO_2}.\underset{4}{J}$ . . .	monokl.	3,696 :1:2,934 ($a:c = 1,26$)	$\beta = 114^0\,6'$ [11])
18.	m-Nitro-o-Jodanilin (?), $C_6H_3.\underset{1}{NH_2}.\underset{3}{NO_2}.\underset{2}{J}$ . . .	monokl.	0,6041:1:0,6520	$\beta = 112^0\,2'$ [5])
19.	p-Nitro-o-Bromacetanilid, $C_6H_3.\underset{1}{NH}.C_2H_3O.\underset{2}{Br}.\underset{4}{NO_2}$	rhomb.	0,289 :1:0,183 [10])	
20.	p-Nitro-o-Jodacetanilid, $C_6H_3.\underset{1}{NH}.C_2H_3O.\underset{2}{J}.\underset{4}{NO_2}$	rhomb.	0,2994:1:0,1729 [6])	
21.	p-Chlor-o-Chloracetanilid, $C_6H_3.\underset{1}{NH}.C_2H_3O.\underset{2.4}{Cl_2}$.	monokl.	0,8263:1:0,6828	$\beta = 102^0\,27'$ [12])
22.	p-Brom-o-Bromacetanilid, $C_6H_3.\underset{1}{NH}.C_2H_3O.\underset{2.4}{Br_2}$.	monokl.	0,8132:1:0,6895	$\beta = 102^0\,56{,}5'$ [7])

23. o-Nitro-p-Brom-o-Jodacetanilid,
$\underset{1}{C_6H_2NHC_2H_3O}.\underset{2}{NO_2}.\underset{4}{Br}.\underset{6}{J}$ monokl. 1,774:1:1,065 $\beta = 101^0\ 59'$ [11])

24. Tribrom-m-Nitroacetanilid,
$\underset{1}{CH.NHC_2H_3O}.\underset{3}{NO_2}.\underset{2.4.6}{Br_3}$ monokl. 0,915:1:1,075 $\beta = 105^0\ 25'$ [10])

[1]) Bücking, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 304. — [2]) Friedländer, ibid. S. 622. — [3]) Duparc und Le Royer, Bull. soc. franç. de minér. 1891, **14**, 54. — [4]) Wickel, Zeitschr. f. Kryst. 1886, **11**, 81. — [5]) Sansoni, ibid. 1890, **18**, 102 und Rivista di miner. 1888, **2**, 55 (Referate). Das Original in Atti Soc. sc. nat. Milano 1887, **30** ist mir nicht zugänglich gewesen. — [6]) Sansoni, Giorn. di miner. 1890, **1**, 35. — [7]) Mügge, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 335. — [8]) Panebianco, ibid. S. 393. — [9]) Arzruni, ibid. 1877, **1**, 444. — [10]) Artini, Giorn. di miner. 1890, **1**, 212. — [11]) Artini, ibid. 1891, **2**, 43. — [12]) Keith, N. Jahrb. f. Min. 1889, Beil.-Bd. **6**, 193. Vergl. Negri, Riv. di miner. 1891, **9**.

Unverkennbare, fast an Gleichheit reichende Aehnlichkeiten mit der Anfangssubstanz zeigen im Axenverhältniss die Glieder 4, 12 und 24. Aehnlichkeiten in zwei Axen weisen mit 1 die Verbindungen 2, 3, 7, 13, 21, 22 und 23 auf. Das in die Gruppe C_2H_3O eintretende Chlor, sowie der Eintritt von Br oder J in das C_6H_5-Radical bewirken grosse Veränderungen theils im Krystallsystem (2), theils im ursprünglichen Axenverhältniss (6, 8) oder auch in beiden zugleich (10, 11). Wohl vergleichbar mit einander sind aber die analog constituirten Abkömmlinge, z. B. 10 und 11, 15 und 16 (auch 17), 19 und 20, welche sich paarweise isomorph bezw. isomorphotrop erweisen. Nicht zu verkennen sind auch einige Aehnlichkeiten bei den Isomeren, z. B. bei 6 und 11. Herr Sansoni stellt in seiner unter 5 citirten Arbeit noch weitere Vergleiche an, welche von Interesse sind.

Substanz	System	Axenverhältniss	β	Spaltbarkeit	Ebene der opt. Axen	Erste Mittellinie
Acetanilid (1)[1]) . . .	rhomb.	$a:b:2c$ 0,8488:1:2,0670	—	001	010	⊥ 001
o-Jodacetanilid (6) . . .	„	$a:b:3c$ 0,6702:1:2,2542	—	?	010	?
p-Jodacetanilid (11) .	monokl.	$a/_2:b:3c$ 0,7977:1:2,2245	$117^0\ 13'$	103	010	⊥ 103
p-Bromacetanilid (10)	„	$a/_2:b:3c$ 0,7809:1:2,1663	$117^0\ 13'$	103	010	⊥ 103
o-Acetanisid (7) . . .	rhomb.	$a/_2:b:c$ 0,5320:1:2,0577	—	001	010	⊥ 001
p-Acetanisid (1 . .	„	$a:b:3c$ 0,6744:1:2,4912	—	001	010	⊥ 001
m-Nitroacetanilid (9)	monokl.	$a:b:c$ 0,7278:1:1,9772	$98^0\ 13'$	001	010	⊥ 001

[1]) Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die laufenden Nummern der vorigen Tabelle. In diese hätten noch viel mehr Glieder (z. B. Nr. 2, 12) aufgenommen werden können.

Auf Aehnlichkeiten, welche zwischen den Salzen des Standimethyls, -diäthyls und -dipropyls, bezw. -trimethyls und -triäthyls einerseits und denjenigen zwei- bezw. einwerthiger Elemente bestehen, hat Herr Th. Hiortdahl hingewiesen *):

Stanndimethylchlorid,	$Sn(CH_3)_2Cl_2$	rhomb.	0,8341 : 1 : 0,9407	
Stanndiäthylchlorid,	$Sn(C_2H_5)_2Cl_2$	„	0,8386 : 1 : 0,9432	
Bleichlorid,	$PbCl_2$	„	0,8408 : 1 : 0,9990	
Stanndipropylchlorid,	$Sn(C_3H_7)_2Cl_2$	rhomb.	0,6943 : 1 : $^4/_3$ × 1,0047	
Quecksilberchlorid,	$HgCl_2$	„	0,7254 : 1 : 1,0688	
Quecksilberbromid,	$HgBr_2$	„	0,6817 : 1 : 1,0183	
Stanndimethylformiat,	$Sn(CH_3)_2(CHO_2)_2$	rhomb.	0,7287 : 1 : 0,4784	
Calciumformiat,	$Ca(CHO_2)_2$	„	0,7599 : 1 : 0,4671	
Baryumformiat,	$Ba(CHO_2)_2$	„	0,7650 : 1 : 2 × 0,4319	
Bleiformiat,	$Pb(CHO_2)_2$	„	0,7417 : 1 : 2 × 0,4219	
Stanndimethylsulfat,	$Sn(CH_3)_2SO_4$	monokl.	1,3210 : 1 : 1,6518	$\beta = 96^0\ 6'$
			c b a	
Baryumsulfat,	$BaSO_4$	rhomb.	1,3127 : 1 : $^1/_2$ × 1,6352	
			c b a	
Bleisulfat,	$PbSO_4$	„	1,2915 : 1 : $^1/_2$ × 1,5720	
			a $a\sqrt{3}$ c	
Stanntriäthylsulfat,	$[Sn(C_2H_5)_3]_2SO_4$	hexag.	0,5773 : 1 : 0,7307	
Kaliumsulfat,	K_2SO_4	rhomb.	0,5727 : 1 : 0,7464	
Thalliumsulfat,	Tl_2SO_4	„	0,5524 : 1 : 0,7365	
Stanntrimethylsulfat,	$[Sn(CH_3)_3]_2SO_4$	rhomb.	2 × 0,4432 : 1 : 0,8499	
Silbersulfat,	Ag_2SO_4	„	0,4614 : 1 : 0,8077	
Natriumsulfat,	Na_2SO_4	„	0,4734 : 1 : 0,8005	

---

1. Metadinitrobenzol,
   $C_6H_4\underset{1}{NO_2}.\underset{3}{NO_2}$ . . rhombisch 0,2855 : 1 : 0,5302 [1])
2. Metabromnitrobenzol,
   $C_6H_4\underset{1}{NO_2}\underset{3}{Br}$ . . . rhombisch 0,4957 : 1 : 0,5549 [2])
3. Metachlornitrobenzol,
   $C_6H_4.\underset{1}{NO_2}.\underset{3}{Cl}$ . . rhombisch 0,4975 : 1 : 0,5608 [2])
4. Nitrometadibrombenzol,
   $C_6H_3\underset{1}{NO_2}\underset{3}{Br}\underset{5}{Br}$ . . monoklin $\overset{c}{0,2839}$: 1 : $\overset{a}{0,5795}$ $\beta = 123^0\ 48'$ [2])
5. Nitrometabromnitrobenzol,
   $C_6H_3\underset{6}{NO_2}\underset{1}{NO_2}\underset{3}{Br}$. monoklin 0,6880 : 1 : 0,5470 $\beta = 93^0\ 51'$ [2])
6. Nitrometadijodbenzol,
   $C_6H_3\underset{1}{NO_2}\underset{3}{J}.\underset{5}{J}$ . . . monoklin ? : 1 : 0,5613 $\beta = 126^0\ 12'$ [3])
7. Chlorbromnitrobenzol,
   $C_6H_3.\underset{1}{NO_2}\underset{3}{Cl}.\underset{5}{Br}$. monoklin 1,1546 : 1 : 1,3442 $\beta = 114^0\ 16'$ [4])
8. Nitrodimethylpyrocatechin,
   $C_6H_3.NO_2(OCH_3)_2$ rhombisch 1,1768 : 1 : 0,5475 [3])

*) Vid.-Selsk. Forh. Christiania 1879, Nr. 6 u. Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 286.

9. Nitroparadichlorbenzol, $C_6H_3ClNO_2Cl$ (1 2 4) . . .	triklin	0,8763 : 1 : ?	$\alpha = 73^0\ 1'$ $\beta = 112^0\ 58'$ $\gamma = 109^0\ 52'$ [2]
10. Paradichlorbenzol, $C_6H_4Cl.Cl$ (1 4)	monoklin	2,5193 : 1 : 1,3920	$\beta = 112^0\ 30'$ [5]
11. Dinitrochlorbenzol, $C_6H_3ClNO_2NO_2$ (1 2 4) . .	α-rhomb.	0,8086 : 1 : 0,7128 [2] [5]	
" " . .	β-rhomb.	0,8346 : 1 : 0,3866 [2] [5]	
12. Paradijodbenzol, $C_6H_4J.J$ (1 4)	rhombisch	0,4342 : 1 : 0,3653 [4]	
13. Nitrotribrombenzol, $C_6H_2NO_2Br_3$ (1 3.4.5) . . .	triklin	1,0055 : 1 : 0,4823	$\alpha = 98^0\ 31'$ $\beta = 95^0\ 4'$ $\gamma = 113^0\ 33'$ [6]
14. Nitrotrijodbenzol, $C_6H_2NO_2J_3$ (1 3.4.5)	monoklin	1,1081 : 1 : 1,1389	$\beta = 118^0\ 42,5'$ [4]
15. Nitrodijodbenzol, $C_6H_3NO_2J_2$ (1 2.4)	rhombisch	0,6473 : 1 : 0,4582 [6]	
16. Dinitrojodbenzol, $C_6H_3NO_2NO_2J$ (1 3 4) . .	triklin	1,6346 : 1 : 0,9397	$\alpha = 88^0\ 3,5'$ $\beta = 109^0\ 31,5'$ $\gamma = 92^0\ 29'$ [6]
17. Nitrotribrombenzol, $C_6H_2NO_2Br_3$ (1 2.4.6) . . .	monoklin	0,6518 : 1 : 0,3695	$\beta = 99^0\ 46'$ [7]
18. Dinitrotribrombenzol, $C_6HBr_3NO_2.NO_2$ (1.2.4 5 6) (?)	triklin	0,4556 : 1 : 0,4572	$\alpha = 90^0\ 7,5'$ $\beta = 112^0\ 22'$ $\gamma = 94^0\ 56,5'$ [7]
19. Nitrojodbenzol, $C_6H_4NO_2.J$	monoklin	2,2961 : 1 : 1,1297	$\beta = 104^0\ 38'$ [7]
20. β-Dinitroparadichlorbenzol, $C_6H_2Cl_2NO_2.NO_2$ (1.4 2 3) .	monoklin	2,1673 : 1 : 1,0129	$\beta = 116^0\ 20'$ [8]
21. α-Dinitroparadichlorbenzol, $C_6H_2Cl_2NO_2NO_2$ (1.4 2 6) .	monoklin	0,5047 : 1 : 0,3874	$\beta = 105^0\ 28'$ [8]

[1]) Bodewig, Pogg. Ann. 1876, **158**, 241. — [2]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 587. — [3]) Sansoni, ibid. 1890, **18**, 105. — [4]) Sansoni, Giorn. di miner. 1890, **1**, 37 bis 44. — [5]) Des Cloizeaux, Ann. chim. phys. 1868 [4], **15**, 255 und 232 ff. — [6]) La Valle, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 388. — [7]) Panebianco, ibid. 1880, **4**, 392. — [8]) Bodewig, ibid. 1879, **3**, 397. Vergl. Negri, Riv. di miner. 1891, **9**, 15 und 22.

Zu dem Vorstehenden folgende Bemerkungen: 1 und 2 (bezw. 3, da es mit letzterem isomorph) haben nahezu gleiches $b:c$; ebenso 5, welches indessen durch Hinzutreten eines NO_2 eine unvollkommenere Symmetrie annimmt. Bei 2 und 4 ist $(110).(1\bar{1}0) = 52^0\,44'$ bezw. $51^0\,26'$. Mit 4 lässt sich 9 nicht vergleichen, wegen der verschiedenen Stellung der Haloïdatome, wohl aber mit 3, welches ebenso gut der Stellung (2.4) entspricht; man hat bei 9 $(\bar{1}10).(010) = 58^0\,42'$ und bei 3 $(011).(0\bar{1}1) = 58^0\,32'$. Für den Vergleich von 9 und 10 haben wir ausser dem Winkel β noch

bei 9: $1\bar{1}0.0\bar{1}0 = 58^0\,42'$ $010.100 = 75^0\;9'$, im Mittel $66^0\,50{,}5'$; $1\bar{1}0.100 = 46^0\;8'$
„ 10: $1\bar{1}0.100$ bezw. 110.100 $= 66^0\,45'$; $1\bar{1}0.110 = 46^0\,30'$

Auch der Vergleich von 20 bezw. 21 mit 9 ergiebt einige Analogieen:

bei 20: $001.100 = 63^0\,38'$
„ 21: $010.110 = 64^0\;4'$; $\beta = 74^0\,32'$ ($= 180^0 - 105^0\,28'$)
„ 9: $001.1\bar{1}0 = 64^0\,56'$; $\alpha = 73^0\;1'$ (oder $001.010 = 79^0\,22{,}5'$)

Mit 9 lassen sich ferner vergleichen die beiden Modificationen von 11. Uebrigens mangelt es überhaupt nicht an Aehnlichkeiten zwischen den einzelnen Gliedern der Tabelle, welche bei genauerem Betrachten mehr oder weniger deutlich hervortreten.

---

1. Nitrochlorphenol, $C_6H_3\underset{1}{OH}.\underset{2}{NO_2}\underset{4}{Cl}$ . .	rhomb.	$2{,}8551:1:1{,}5370 = 1:0{,}350:0{,}538$ [1])		
2. Nitrobromphenol, $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{Br}$ . .	monokl.	$2{,}9410:1:1{,}6249 = 1:0{,}340:0{,}552$	$\beta = 115^0\,58'$ [2])	
3. Nitrodibromphenol, $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{4.6}{Br_2}$ . .	monokl.	$0{,}5151:1:0{,}5912 = 1:1{,}941:1{,}148$	$\beta = 114^0\,37'$ [2])	
4. Nitrobromjodphenol, $C_6H_2\underset{1}{OH}.\underset{2}{NO_2}\underset{4}{Br}\underset{6}{J}$.	monokl.	$0{,}5198:1:0{,}5871 = 1:1{,}924:1{,}129$	$\beta = 114^0\,28'$ [2])	
5. Dinitrobromphenol, $C_6H_2\underset{1}{OH}.\underset{2}{NO_2}\underset{4}{Br}\underset{6}{NO_2}$	monokl.	$2{,}7947:1:1{,}7783 = 1:0{,}357:0{,}636$	$\beta = 112^0\;7'$ [2])	
6. Dinitrochlorphenol, $C_6H_2.\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{Cl}\underset{6}{NO_2}$(?)	monokl.	$2{,}4534:1:1{,}7170 = 1:0{,}409:0{,}699$	$\beta = 112^0\,50'$ [3])	

[1]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1879, **3**, 395. — [2]) Arzruni, ibid. 1877, **1**, 436. — [3]) Hessenberg, Ann. Chem. Pharm. 1871, **157**, 157.

---

1. Trinitrobenzol, $C_6H_3\underset{1.3.5}{(NO_2)_3}$	rhomb.	$0{,}9540:1:0{,}7330$,	$a:c = 1{,}30$ [1])	
2. Trinitrobenzoësäure, $C_6H_2\underset{6}{CO_2H}\underset{1.3.5}{(NO_2)_3}$.	rhomb.	$0{,}8770:1:0{,}5715$,	$a:c = 1{,}53$ [2])	
3. Trinitrotoluol, $C_6H_2\underset{6}{CH_3}\underset{1.3.5}{(NO_2)_3}$ . .	rhomb.	$0{,}7586:1:0{,}5970$,	$a:c = 1{,}27$ [1])	
4. Pikramid, $C_6H_2\underset{6}{NH_2}\underset{1.3.5}{(NO_2)_3}$.	monokl.	$0{,}8383:1:0{,}6623$,	$a:c = 1{,}26$	$\beta = 99^0\,45'$ [1])
5. γ-Trinitrotoluol, $C_6H_2CH_3(NO_2)_3$.	rhomb.	$0{,}9373:1:0{,}6724$,	$a:c = 1{,}39$ [1])	
6. Dinitranilin, $C_6H_3\underset{6}{NH_2}\underset{1.3}{(NO_2)_2}$.	monokl.	$0{,}9931:1:0{,}6985$,	$a:c = 1{,}42$	$\beta = 94^0\,58{,}5'$ [3])
7. Trinitrophenol, $C_6H_2\underset{6}{OH}.\underset{1.3.5}{(NO_2)_3}$.	rhomb.	$0{,}9740:1:0{,}9374$ [4])		
8. m-Dinitrobenzol, $C_6H_4\underset{1}{NO_2}\underset{3}{NO_2}$ . .	rhomb.	$\{0{,}5302:1:0{,}2855$ [5]) $\{0{,}9430:1:0{,}5384$ [1])		

9. Metanitrobenzoësäure,

$\underset{1}{C_6H_4NO_2}.\underset{3}{CO_2H}$ { α-monokl. 0,8344:1:1,5012 $\beta = 96^0\ 31'$[6])
β-monokl. 0,7647:1:0,3500 $\beta = 93^0\ 36'$[6])
γ-monokl. 0,9656:1:1,2327 $\beta = 91^0\ 11'$[6]) [7]) [8])

10. Metanitrobenzoësaures Aethyl,
$C_6H_4NO_2CO_2C_2H_5$ monokl. 0,9215:1:0,6842 $\beta = 97^0\ 59'$[6])

11. Dinitrobenzoësäure,
$C_6H_3(NO_2)_2CO_2H$. monokl. 1,1191:1:1,1294 $\beta = 96^0\ 23'$[9])

12. p-Dinitrobenzol,
$C_6H_4NO_2.NO_2$ . . monokl. 2,0383:1:1,0432 $\beta = 92^0\ 18'$[5])

13. p-Nitrotoluol,
$C_6H_4.\underset{4}{CH_3}.\underset{1}{NO_2}$, . rhomb. 0,9111:1:1,0971 [10])

14. o-Dinitrotoluol,
$C_6H_3\underset{1.2}{(NO_2)_2}\underset{4}{CH_3}$. monokl. 0,8592:1:0,5407 $\beta = 94^0\ 48'$[10])

15. o-Dinitrobenzol,
$C_6H_4\underset{1}{NO_2}\underset{2}{NO_2}$ . . monokl. 0,5689:1:0,5734 $\beta = 95^0\ 43'$[6])

16. Benzoësäure,
$C_6H_5.CO_2H$ . . . monokl. 1,0511:1:4,2081 $\beta = 97^0\ 5'$[6])

17. Benzoësäure-Anhydrid,
$(C_6H_5)_2(CO)_2O$ . . rhomb. 0,8770:1:0,8832 [6])

18. α-Nitrochlorbenzoësäure,
$C_6H_3.\underset{1}{CO_2H}.\underset{2}{Cl}.\underset{5}{NO_2}$ monokl. 5,2588:1:2,2955 $\beta = 98^0\ 19'$[11])

[1]) Friedländer, Zeitschr. f. Kryst. 1879, **3**, 168 ff. — [2]) Friedländer, ibid. 1877, **1**, 623. — [3]) Schabus, Best. d. Krystallgest. Wien 1855, 169. — [4]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 1828, **13**, 375. — [5]) Bodewig, ibid. 1876, **158**, 239 bis 241. Das zweite Axenverhältniss von Nr. 8 ist $= b:2a:2c$ des ersten, wobei $2a = 1$ gesetzt ist. Es ergiebt sich, wenn den Gestalten {120} und {101} des Herrn Bodewig die Bedeutung {110} und {011} beigelegt wird. — [6]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 59 ff. — [7]) Bücking, ibid. 1877, **1**, 391. — [8]) Haushofer, ibid. 1877, **1**, 505. — [9]) Henniges, ibid. 1883, **7**, 523. — [10]) Bodewig, ibid. 1879, **3**, 388. — [11]) Derselbe, ibid. 1881, **5**, 563. Vergl. Negri, Riv. di miner. 1891, **9**.

Abgesehen von der Aehnlichkeit in dem Axenverhältniss $a:c$ bei den ersten sechs Gliedern, ist noch manche andere Beziehung bemerkenswerth. Vor allen Dingen die Herrn P. Friedländer auf Grund krystallographischer Vergleiche in geistreicher Weise gelungene Feststellung der Constitution des Trinitrobenzols. Da für letztere nur drei Möglichkeiten bestehen, d. h. die Stellungen der NO_2-Gruppen entweder als (1.2.3) oder (1.3.4) oder endlich (1.3.5) denkbar sind, und sich in allen drei Fällen eine Gestaltähnlichkeit mit der Metaverbindung $C_6H_4(NO_2)_2$ voraussehen liess, so war durch die Bestätigung dieser Analogie noch nichts gewonnen. Erfahrungsgemäss ist aber die morphotrope Wirkung einer NO_2-Gruppe eine äusserst schwache und man müsste, falls für die Constitution des Trinitrobenzols eine der beiden ersten Möglichkeiten zutreffend wäre, auch eine Aehnlichkeit dessen Krystallform mit derjenigen des Ortho- bezw. Paradinitrobenzols erwarten. Eine solche Aehnlichkeit besteht indessen nicht und dem fraglichen Trinitrobenzol kommt daher aller Wahrscheinlichkeit nach die symmetrische Stellung der NO_2-Gruppen, d. h. (1.3.5) zu. Diese Wahrscheinlichkeit wird noch erhöht durch die Analogieen, welche zwischen Trinitrobenzol und Trinitrophenol, dann zwischen ersterem und Trinitrotoluol besteht.

Ausserdem sind 2 und 3 in ihrem Axenverhältniss $b:c$ ähnlich, so dass 3 zwischen 1 und 2, die sonst unter sich kaum mehr Aehnlichkeiten aufweisen, eine vermittelnde Stellung einnimmt. Weitere Analogieen stellen sich heraus beim Vergleich von 4 und 6, deren Winkel $\bar{1}11 . \bar{1}\bar{1}1$ $58^0\ 32'$ bezw. $59^0\ 4'$ beträgt, von 8, 9 und 10, von 12 und 13, von 14 und 15 u. s. w.*).

1.	Chinon,	$C_6H_4\underset{1,4}{O_2}$	monoklin 1,0325 : 1 : 1,7100	$\beta = 101^0$ 1)
2.	Monochlorchinon,	$C_6H_3\underset{2}{Cl}\underset{1,4}{O_2}$	rhombisch 0,4699 : 1 : 1,7064 2)	
3.	α-Dichlorchinon (p),	$C_6H_2\underset{2,5}{Cl_2}\underset{1,4}{O_2}$	monoklin 1,0920 : 1 : 1,8354	$\beta = 90^0\ 49'$ 3)
4.	Chlorbromchinon,	$C_6H_2\underset{2}{Cl}\underset{5}{Br}\underset{1,4}{O_2}$	monoklin 1,1116 : 1 : 1,8430	$\beta = 92^0\ 56'$ 3)
5.	m-Dichlor-m-dibromchinon,	$C_6\underset{2,6}{Cl_2}\underset{3,5}{Br_2}\underset{1,4}{O_2}$	monoklin 1,445 : 1 : 3,029	$\beta = 105^0\ 29'$ 4)
6.	p-Dichlor-p-dibromchinon,	$C_6\underset{2,5}{Cl_2}\underset{3,6}{Br_2}\underset{1,4}{O_2}$	monoklin 1,446 : 1 : 2,850	$\beta = 102^0\ 30'$ 5)
7.	Trichlorbromchinon,	$C_6Cl_3Br\underset{1,4}{O_2}$	monoklin 1,4785 : 1 : 2,954	$\beta = 105^0\ 19'$ 3)
8.	Tetrachlorchinon,	$C_6Cl_4\underset{1,4}{O_2}$	monoklin 1,5179 : 1 : 3,0016	$\beta = 106^0\ 4'$ 3)
9.	Hydrochinon,	$C_6H_4\underset{1,4}{(OH)_2}$	monoklin 1,558 : 1 : 2,605	$\beta = 107^0$ 6)
10.	Monochlorhydrochinon,	$C_6H_3\underset{2}{Cl}\underset{1,4}{(OH)_2}$	monoklin 2,7675 : 1 : 2,3092	$\beta = 117^0\ 57'$ 3)
11.	α-Diacetyldichlorhydrochinon,	$C_6H_2Cl_2\underset{1,4}{(O.COCH_3)_2}$	monoklin 2,8808 : 1 : 1,1304	$\beta = 117^0\ 20'$ 3)
12.	Tetrachlorhydrochinon,	$C_6Cl_4(OH)_2$	monoklin 3,0090 : 1 : 2,5840	$\beta = 113^0\ 26'$ 3)
13.	Trichlorbromhydrochinon,	$C_6Cl_3Br.(OH)_2$	monoklin 2,9152 : 1 : 2,6709	$\beta = 102^0\ 20'$ 3)

---

*) Herr Fock verwechselt in seiner „Einleitung in die chemische Krystallographie Leipzig 1888“ auf S. 116 die Constanten der beiden Dinitrobenzole (1, 3) und (1, 4) und stellt die Behauptung auf, die Verbindung (1, 3) — gemeint ist (1, 4) — sei „eigentlich rhombisch mit einer Axenschiefe von $87^0\ 42'$“ (!). Auf S. 117 ist er dann bestrebt, die (thatsächlich nicht bestehende) Aehnlichkeit des Trinitrobenzols mit der vermeintlichen Metaverbindung zu zeigen, zu welchem Zwecke er „letztere als rhombisch betrachtet und das Prisma mit halber Klinoaxe zum primären wählt“. Hierbei übersieht er, dass er nur deswegen zum richtigen Resultate gelangt, weil er mit den Constanten der wirklichen Metaverbindung operirt, welche aber, da sie thatsächlich rhombisch ist, weder eine „Klinoaxe“ besitzt, noch als rhombisch „betrachtet“ zu werden braucht. — Es wäre sehr zu wünschen, dass an Büchern, welche Studirenden in die Hand gegeben werden sollen, nicht mit solcher Hast gearbeitet werde und überhaupt nicht dem Leser überlassen bliebe, die Confusion zu entwirren, in welche sich der Autor verwickelt. Auf S. 115 sind übrigens die Constanten des Dinitrobenzols (1, 3) richtig wiedergegeben, dafür ist aber in der Anmerkung auf S. 64 verwiesen, wo nichts darauf Bezügliches steht.

14. m-Dichlor-m-dibromhydrochinon, $C_6 \underset{2,6}{Cl_2} \underset{3,5}{Br_2} \underset{1,4}{(OH)_2}$
monoklin 2,971 : 1 : 2,723 $\beta = 102^0 38'$ [4])
15. p-Dichlor-p-dibromhydrochinon, $C_6Cl_2Br_2(OH)_2$
monoklin 2,9760 : 1 : 2,7813 $\beta = 102^0 36'$ [5])

[1]) Hintze, in Groth, Phys. Kryst. 1876, 407. — [2]) Grünling, Zeitschr. f. Kryst. 1883, 7, 581. — [3]) Fock, ibid. 1881, 7, 39 ff. — [4]) Grünling, Ber. chem. Ges. 1883, 16, 1447. — [5]) Liweh, Zeitschr. f. Kryst. 1886, 11, 246. — [6]) O. Lehmann, ibid. 1877, 1, 44.

Zunächst trifft hier die von Herrn Groth aufgestellte Regel bezüglich der morphotropen, die Symmetrie verringernden und bei weiterer Substitution wieder steigernden Einwirkung des Chlors nicht zu. Bemerkenswerth ist ferner die Aehnlichkeit bei den Gliedern nicht nur innerhalb der Chinon- bezw. der Hydrochinon-Reihe, sondern auch unter sich; ganz auffallend erscheint aber die bis zur Identität reichende Aehnlichkeit der Meta- und Para-Verbindungen 5 und 6, bezw. 14 und 15, so dass der Gedanke nahegelegt wird, es könne der Chemiker oder der Krystallograph in beiden Fällen dieselben Körper in Händen gehabt haben. So nahe Beziehungen bei Isomeren sind bisher wohl nicht beobachtet worden und stünden vereinzelt da.

---

1. α-Azoxytoluol, $(C_6H_4 . CH_3 . N)_2O$
monoklin 1,4971 : 1 : 1,0196 $\beta = 104^0 30$
2. Monobromazoxytoluol, $\left.\begin{matrix} CH_3 . C_6H_3BrN \\ CH_3 . C_6H_4 \quad N \end{matrix}\right\} O$
monoklin 1,5194 : 1 : 1,01 $\beta = 104^0 31,5'$
3. Nitro-p-Azotoluol, $C_{14}H_{13}NO_2N_2$
triklin $\alpha = 118^0 45,5'$, $\beta = 116^0 1'$, $\gamma = 55^0 7,5'$
4. Trinitro-p-Azotoluol, $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2$
triklin $\alpha = 113^0 46,5'$, $\beta = 115^0 3,5'$, $\gamma = 72^0 29,5'$
5. Tetranitro-p-Azotoluol, $C_{14}H_{10}(NO_2)_4N_2$
triklin $\alpha = 115^0 28'$, $\beta = 114^0 53'$, $\gamma = 71^0 46'$

v. Zepharovich, Zeitschr. f. Kryst. 1889, 15, 215 ff.

---

1. Diphenyl, $(C_6H_5)_2$
monoklin 1,45 : 1 : 1,37 $\beta = 95^0 54'$ [1])
2. Diphenol, $(C_6H_4 . OH)_2$
monoklin 1,8265 : 1 : $\overset{3c}{1,3293}$ $\beta = 91^0 17'$ [2])
3. Diphensäure, $(C_6H_4 . CO_2H)_2$
monoklin 1,1392 : 1 : 1,1988 $\beta = 91^0 48'$ [3])
4. p-Dibromdiphenyl, $(C_6H_4 . Br)_2$
monoklin 1,1170 : 1 : $\overset{2c}{1,3928}$ $\beta = 97^0 34'$ [4])
5. Diphensaures Methyl, $(C_6H_4 . CO_2CH_3)_2$
monoklin $\overset{2a}{1,1028}$: 1 : 1,2088 $\beta = 91^0 24,5'$ [5])
6. α-Dinitrodiphens. Methyl, $(C_6H_3 . NO_2CO_2CH_3)_2$
monoklin $\overset{a/2}{1,1211}$: 1 : 1,8860 $\beta = 94^0 25'$ [4])
7. β-Dinitrodiphens. Methyl, $(C_6H_3 . NO_2CO_2CH_3)_2$
monoklin $\overset{2a}{1,2734}$: 1 : 1,2117 $\beta = 90^0 27'$ [6])

8.	Benzenylisodiphenylamidin,	$C_6H_5 . CN(C_6H_5)_2NH$ rhombisch 0,9410 : 1 : ? [3])	
9.	Benzodiphenylamid,	$C_6H_5CN(C_6H_5)_2 . O$ rhombisch 0,9501 : 1 : 0,3243 [3])	
10.	Benzodiphenylthiamid,	$C_6H_5CN(C_6H_5)_2S$ triklin 0,9270 : 1 : 0,7664	$\alpha = 93^0\ 29'$ $\beta = 100^0\ 55'$ $\gamma = 84^0\ 14'$ [3])
11.	Isodinitrodiphenyl,	$C_6H_4(C_6H_4NO_2)NO_2$ monoklin 1,0819 : 1 : 0,9060	$\beta = 92^0\ 30'$ [7])
12.	Isoamidonitrodiphenyl,	$C_6H_4(C_6H_4NH_2)NO_2$ monoklin 1,4198 : 1 : 1,1590	$\beta = 91^0\ 25'$ [7])
13.	Isobromnitrodiphenyl,	$C_6H_4(C_6H_4Br)NO_2$ monoklin 1,6410 : 1 : 0,6499	$\beta = 92^0\ 52'$ [7])
14.	Orthonitrodiphenyl,	$C_6H_4(C_6H_5)NO_2$ rhombisch 0,9241 : 1 : 0,6728 [7])	

[1]) Calderon, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 240. — [2]) Fock, ibid. 1881, **5**, 299. — [3]) Bodewig, ibid. 1879, **3**, 413 und 404 bis 406. — [4]) Shadwell, ibid. 1881, **5**, 300 bis 302. — [5]) Calderon, ibid. 1881, **5**, 301. — [6]) Beckenkamp, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 302. — [7]) Fock, ibid. 1883, **7**, 36 ff. Vergl. Negri, Riv. di miner. 1891, **9**.

---

1. Mesitylensäure,	$C_6H_3 . (CH_3)_2 . CO_2H$	monokl. 1,1665:1:1,2003	$\beta = 116^0\ 43'$
2. Brommesitylensäure,	$C_6C_2 . CH_3 . Br . CH_3 . CO_2H$	monokl. 1,1932:1:0,7599	$\beta = 108^0\ 57'$
3. Nitromesitylensäure,	$C_6H_2 . CH_3 . NO_2 . CH_3 . CO_2H$	monokl. 1,1777:1:0,8131	$\beta = 110^0\ 5'$

Calderon, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 235 ff. Correcturen bei Negri, Riv. di miner. 1891, **9**, 37.

---

1. β-Bromzimmtsäure,	$C_6H_5 . CHBr . CH . CO_2H$	rhomb.	0,7208 : 1 : 0,8112 [1])
2. β-Chlorzimmtsäure,	$C_6H_5 . CHCl . CH . CO_2H$	„	0,7217 : 1 : 0,8171 [2])

[1]) Haushofer, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 383. — [2]) Ibid. 1883, **7**, 280.

Der Verfasser macht auf den Umstand aufmerksam, dass der Eintritt von Cl an die Stelle von Br eine Vergrösserung der Axen *a* und *c* mit sich bringt, wie es auch bei $PbCl_2$ gegenüber $PbBr_2$ stattfindet.

---

1. Orthoazotoluol,	$(NC_6H_4CH_3)_2$	monoklin 2,2254 : 1 : 1,7077	$\beta = 101^0\ 4'$
2. Orthoamidoazotoluol,	$CH_3 . C_6H_4N{=}N . C_6H_3NH_2CH_3$	monoklin 1,6898 : 1 : 1,5500	$\beta = 99^0\ 44'$

Fock, Zeitschr. f. Kryst. 1883, **7**, 43 ff.

Die Beziehungen beider Körper sind besser aus den Winkeln zu ersehen:

	$111.\bar{1}11$	111.001	$\bar{4}01.001$	$40\bar{1}.111$
1.	$93^0\ 6'$	$52^0\ 45'$	$82^0\ 14'$	$75^0\ 42'$
2.	$92^0\ 20'$	$56^0\ 57'$	$84^0\ 0'$	$68^0\ 26'$

Nr.	Name	Formel	System	Axenverhältnis	α	β	γ			Ref.
						β		$110 . 1\bar{1}0$	$011 . 0\bar{1}1$	
1.	Kampher,	$C_{10}H_{16}O$ . . .	hexag.	1 : 1,6202[1]		—		—	—	
2.	Kamphersäure-Anhydrid,	$C_{10}H_{14}O_3$ . .	rhomb.	0,9973 : 1 : 1,7170		—		—	119° 34′	[2]
3.	Kamphersäure,	$C_{10}H_{16}O_4$ . .	monokl.	0,6527 : 1 : 0,5475		110° 53,5′		62° 44′	—	[2]
4.	Oxykamphoronsäure,	$C_9H_{12}O_6 . H_2O$	„	0,7471 : 1 : 0,9808		93° 10′		—	—	[2]
5.	„	„	„	0,7725 : 1 : 0,6406		107° 39′		72° 43′	62° 48′	[2]
6.	Indifferente Verbindung,	$C_9H_{12}O_2$ . . .	„	0,6835 : 1 ?		?		—	—	[2]
7.	Hydrooxykamphoronsäure,	$C_9H_{14}O_6$ . . .	triklin	0,6619 : 1 : 0,6975	α = 85° 9,5′,	β = 107° 52′,	γ = 90° 54′	—	60° 26′	[2]
								$110 . \bar{1}10$		
8.	Chlorkampher,	$C_{10}H_{15}ClO$ . .	monokl.	1,2079 : 1 : 0,9707	—	93° 15′	—	79° 20′	88° 12′	[3]
9.	Bromkampher,	$C_{10}H_{15}BrO$ . .	„	1,2096 : 1 : 0,9725	—	93° 49′	—	79° 48′	100° 12′	[3] [4] [5]
10.	Cyankampher,	$C_{10}H_{15}CyO$ . .	„	—	—	94° 45′	—	77° 0′	87° 20′	[3]
11.	Jodkampher,	$C_{10}H_{15}JO$ . .	„	—	—	—	—	77° 42′	88° 50′	[3]
								$110 . 1\bar{1}0$		
12.	Dichlorkampher,	$C_{10}H_{14}Cl_2O$.	rhomb.	0,8074 : 1 : 0,5448	—	—	—	77° 50′	57° 50′	[3]
13.	Dibromkampher (α)	$C_{10}H_{14}Br_2O$.	„	0,7925 : 1 : 0,5143	—	—	—	76° 47′	54° 26′	[3] [4] [6]
14.	„ (β)	„ .	„	0,9527 : 1 : 0,5186	—	—	—	87° 13,5′	54° 49,5′	[6] [9]
15.	Chlorbromkampher,	$C_{10}H_{14}ClBrO$	„	0,8040 : 1 : 0,5228	—	—	—	77° 36′	55° 12′	[3]
16.	Chlornitrokampher,	$C_{10}H_{14}ClNO_2O$	„	0,7463 : 1 : 0,4971	—	—	—	73° 28′	52° 52′	[3]
17.	Bromnitrokampher,	$C_{10}H_{14}BrNO_2O$	„	0,7390 : 1 : 0,4757	—	—	—	72° 55,5′	50° 53′	[9] [3]
18.	Kampherderivat	$C_9H_{12}O_6$ . . .	monokl.	0,6264 : 1 : 0,5289	—	95° 45′	—	63° 52′	—	[7] [4]
19.	Kampherkohlensäure,	$C_{22}H_{32}O_6$ . .	„	1,0474 : 1 : 1,5001	—	94° 49′	—	—	114° 52′	[4] [8]
20.	Kampherkohlensäure-Chlorid,	$C_{22}H_{28}Cl_8$ . .	triklin	0,6219 : 1 : 0,5843	α = 88° 3′,	β = 103° 32′,	γ = 90° 15′	—	—	[4]
21.	Kampholsäure,	$C_{10}H_{18}O_2$ . .	monokl.	1,0935 : 1 : 1,2810	—	115° 19,5′	—	89° 19,5′	—	[9]
22.	Nitrooxykampher,	$C_{10}H_{15}NO_2O_2$	„	0,7617 : 1 : 0,4310	—	90° 41,5′	—	74° 35,5′	46° 38′	[9]
23.	Dibromnitrokampher,	$C_{10}H_{13}Br_2NO_2O$	rhomb.	0,8472 : 1 : 0,5684	—	—	—	—	59° 14′	[9]
24.	Anhydrokamphoronsäure,	$C_9H_{12}O_5$ . . .	„	0,9634 : 1 : 0,8170	—	—	—	—	78° 30′	[9]
25.	Kampherderivat	$C_8H_{12}O_4$ . . .	„	0,9877 : 1 : 1,1236	—	—	—	89° 17′	96° 40′	[9]

[1]) Des Cloizeaux, Compt. rend. 1859, **48**, 1064. Vergl. Rammelsberg, Kryst. phys. Chem. 1882, **2**, 325. — [2]) v. Zepharovich, Sitzb. Akad. Wien 1876, **73**, Abth. 1, 7 ff. — [3]) Cazeneuve u. Morel, Bull. soc. chim. 1885, **44**, 161. Zeitschr. f. Kryst. 1888, **14**, 266. — [4]) v. Zepharovich, Sitzb. Akad. Wien 1881, **83**, Abth. 1, 534. Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 85. — [5]) Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 571. — [6]) v. Zepharovich, Sitzb. Akad. Wien 1882, **85**, Abth. 1, 141. Zeitschr. f. Kryst. 1883, **7**, 588. — [7]) Derselbe, Zeitschr. f. Kryst. 1877, **1**, 161. — [8]) Derselbe, ibid. 1879, **3**, 304. — [9]) Derselbe, Sitzb. Akad. Wien 1885, **91**, Abth. 1, 107. Zeitschr. f. Kryst. 1883, **7**, 587 und ibid. 1886, **11**, 42.

Von den Analogieen, die sich hierbei herausstellen, wäre zunächst die Isomorphie der Glieder 8 bis 11 mit je einem Haloïdatom und der Verbindungen 12, 13 und 15 bis 17, entstanden aus dem Kampher bei Substitution von zwei Wasserstoffatomen durch zwei Haloïdatome bezw. ein Haloïdatom und die Gruppe NO_2, zu erwähnen. Unverkennbar sind auch die Beziehungen, in denen die beiden genannten Reihen zu einander stehen und die im Prismenwinkel ihren Ausdruck finden. Die beiden chemisch isomeren Verbindungen 13 und 14 haben ein nahezu gleiches Verhältniss der Axen $b:c$. Ebenso zeigen eine gewisse Annäherung zu einander die Körper 1 und 2 in ihren c-Axen. Das Derivat 18 und die Säure 24, in ihrer Zusammensetzung nur durch ein Sauerstoffatom unterschieden, besitzen beinahe dieselben Relationen in ihren a- und c-Axen, nämlich $a:a = 1:0{,}650$, $c:c = 1:0{,}647$. Aehnlich sind die Zonen der Verticalaxe bei 4, 5 und 18, indem 110.120 bezw. $19^0\,27'$, $19^0\,28'$ und $19^0\,20'$ betragen. Ausserdem lassen Vergleiche zu: 2 und 19, 7 und 20, 4, 5, 18 und 20 (für letztere Reihe vergl. die auf S. 547 der unter 4. citirten Arbeit gegebene Winkeltabelle), 3 und 21, 21 und 25 u. s. w. — Die Ueberschrift $110.1\bar{1}0$ bezw. $110.\bar{1}10$ gilt für die Verbindungen 1 bis 7 und von 12 an abwärts, bezw. für 8 bis 11.

				β	$a:c$	111.111	$\bar{1}11.\bar{1}02$	$100.10\bar{1}$	010.122	100.122
1. Dipententetrabromid,	$C_{10}H_{16}Br_4$ . .	rhomb.	0,5238 : 1 : 0,4495	—	—	76° 6′	.	.	.	.
						$110.1\bar{1}0$				
2. Dipentendihydrojodid,	$C_{10}H_{16}.2HJ$ (β)	monoklin	1,0269 : 1 : 0,9262	130° 6′	.	76° 18′	.	.	.	.
3. Sylvestrendihydrochlorid,	$C_{10}H_{16}.2HCl$.	„	2,0199 : 1 : 2,7641	103° 38′	0,730	.	63° 45′	.	.	.
4. Sylvestrendihydrobromid,	$C_{10}H_{16}.2HBr$	„	1,8887 : 1 : 2,6937	106° 46′	0,701	.	63° 19,5′	.	.	.
5. Sylvestrentetrabromid,	$C_{10}H_{16}Br_4$ . .	„	1,2166 : 1 : 1,6581	133° 51′	0,733	.	62° 16,5′	47° 6′	.	.
6. Limonentetrabromid,	$C_{10}H_{16}Br_4$ . .	rhomb.	0,5084 : 1 : 0,4282	—	.	.	.	.	68° 30′	68° 50′
7. Sesquiterpendihydrochlorid,	$C_{15}H_{24}.2HCl$.	„	0,6138 : 1 : 0,4143	—	.	.	.	.	68° 34′	72° 41′
8. Terpinolentetrabromid,	$C_{10}H_{16}Br_4$ . .	monokl.	0,7968 : 1 : 0,9852	114° 37′	.	.	.	47° 57	.	.

Hintze, Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 252 und 1888, **13**, 321.

---

1. Santonsäure,	$C_{15}H_{20}O_4$ . .	rhomb.	2,1844 : 1 : 1,4404	$a/_2 : b$ = 1 : 0,9156	
2. Santonylchlorür,	$C_{15}H_{19}O_3Cl$.	„	1,0490 : 1 : 1,2101	$a : b$ = 1 : 0,9533	
3. Santonylbromür,	$C_{15}H_{19}O_3Br$.	triklin	1,0348 : 1 : 1,2009	= 1 : 0,9663	α = 77° 47,5′, β = 97° 1′, γ = 95° 26,5′
4. Metasantonsäure,	$C_{15}H_{20}O_4$ . .	rhomb.	1,3033 : 1 : 1,2520	$a : c$ = 1 : 0,9606	
5. Metasantonylchlorür,	$C_{15}H_{19}O_3Cl$.	„	0,9330 : 1 : 0,8173	$b : a$ = 1 : 0,9330	
6. Santonsaurer Aethyläther,	$C_{15}H_{19}O_3OC_2H_5$	„	2,2145 : 1 : 1,4690		
7. „ Methyläther,	$C_{15}H_{19}O_3OCH_3$	„	1,9961 : 1 : 1,8521		
8. Metasantons. „	„	monokl.	0,7360 : 1 : 0,5695	β = 118° 0,5′	
9. Parasantonsäure,	$C_{15}H_{20}O_4$ . .	rhomb.	0,4273 : 1 : 0,4353		
10. Parasantons. Aethyläther,	$C_{15}H_{19}O_3OC_2H_5$	„	0,6267 : 1 : 1,6995		
11. „ Methyläther,	$C_{15}H_{19}O_3OCH_3$	„	0,6031 : 1 : 1,5481		

Struever, Zeitschr. f. Kryst. 1878, **2**, 588 ff.

Die Reihe der Santoninderivate ist in mancher Hinsicht bemerkenswerth. Zunächst sind die beiden isomeren Säuren 1 und 4, sowie die isomeren Chlorüre 2 und 5 nicht nur unter sich, sondern gegenseitig und dem Bromür (3) morphotrop. Sehr nahe stehen einander namentlich das Chlorür 2 und das Bromür, wenn sie auch, sonstigen zahlreichen Erfahrungen widersprechend, nicht isomorphotrop sind, sondern verschiedenen Systemen angehören. Die Beziehungen zwischen den Säuren und den zugehörigen Aethern sind bald so nahe, dass man sie für isomorph erklären könnte (1 und 6), bald sehr verwischt (1 und 7, 4 und 8, 9 und 10 bezw. 11). Ebenso sind der Aethyl- und der Methyläther einer und derselben Säure bald einander sehr ähnlich (10 und 11), bald mit einander durchaus nicht vergleichbar (6 und 7).

Einen interessanten Beitrag zur Kenntniss der Beziehungen zwischen einigen Brom-Abkömmlingen des Anhydroecgonins lieferte Herr A. Eichengrün[1]), indem er in zwei Parallelreihen — einer von wasserfreien Verbindungen und einer zweiten, deren Glieder durchgängig je 3 H_2O aufweisen — krystallographische Verwandtschaften feststellte und dabei noch eine Periodicität in den Schmelzpunkten der Glieder jeder der beiden Reihen beobachtete:

Tetragonale Reihe, mit 3 H_2O:

	Axenverhältniss	$111 . 1\bar{1}1$	Schmelzpunkt	Differenz
$C_5H_7N . CH_3 . (CHBr)_2CO_2H . HCl$	—	—	169⁰	
				14⁰
„ „ „ HBr	1 : 2,2373	84⁰ 48′	183⁰	
				14⁰
„ CH.CHBr.COO.HCl (CH und O verbunden)	1 : 2,2850	85⁰ 2′	197⁰	
				14⁰
„ „ HBr	1 : 2,3620	85⁰ 17′	211⁰	

Monokline Reihe, wasserfrei:

Axenverhältniss	β	$110 . \bar{1}10$	$100 . 110$	10 101	Schmelzpunkt	Differenz
$C_5H_7N . CH_3 . (CHBr)_2CO_2H . HCl$:						
1,6003 : 1 : 3,3924	90⁰ 17′	—	—	—	174⁰	
						14⁰
$C_5H_7N . CH_3 . (CHBr)_2CO_2H . HBr$:						
1,8065 : 1 : 3,3204	90⁰ 13′	57⁰ 56′	1⁰	28⁰ 36′	188⁰	
						14⁰
$C_5H_7N . CH_3 . CH . CHBr . COO . HCl$: (CH und O verbunden)						
1,8250 : 1 : 3,4780	91⁰ 3′	57⁰ 28′	61⁰ 16′	27⁰ 54′	202⁰	
						14⁰
$C_5H_7N . CH_3 . CH . CHBr . COO . HBr$: (CH und O verbunden)						
1,8065 : 1 : 3,3650	90⁰ 21′	57⁰ 56′	61⁰ 2′	28⁰ 9′	216⁰	
$C_5H_7N . CH_3 . CHBr . CH_2 . CO_2H . HBr$:						
1,8229 : 1 : 3,3156	90⁰ 18,5′	58⁰ 30′	61⁰ 15′	28⁰ 52′	250⁰	

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1891, **19**, 374.

2. Addition.

1.	Salzsaures Piperidin,	$C_5H_{10}NH.HCl$	rhombisch	0,4945 : 1 : 0,7481
2.	„ Piperidin-Goldchlorid,	$C_5H_{10}NH.HCl.AuCl_3$	„	0,5047 : 1 : ?
3.	„ Methylpiperidin,	$C_5H_{10}NCH_3.HCl$ . .	„	0,4899 : 1 : 0,7481
4.	„ Methylpiperidin-Goldchlorid,	$C_5H_{10}NCH_3.HCl.AuCl_3$	„	0,5048 : 1 : ?
(5.	Oxalsaures Piperidin,	$(C_5H_{10}NH)_2(CO_2H)_2$.	„	0,4108 : 1 : 0,7581)

Hiortdahl, Forh. Ved. Selsk. Christiania 1878 (Sonderabdruck) — Ref. in Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 299.

1.	Chinidin-Methylalkohol,	$C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3OH$	rhombisch	0,8091 : 1 : 0,7317
2.	„ -Aethylalkohol,	$C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5OH$	„	0,8001 : 1 : 0,7356
3.	„ -Allylalkohol,	$C_{20}H_{24}N_2O_2.C_3H_5OH$	„	0,8047 : 1 : 0,7447

Beckenkamp, Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 165.

1.	Cholsäure,	$C_{24}H_{40}O_5$	rhombisch	0,6068 : 1 : 0,7518
2.	„ wasserhaltige,	$C_{24}H_{40}O_5.H_2O$ . . .	„	0,6092 : 1 : 0,7505
3.	„ -Methylalkohol,	$C_{24}H_{40}O_5.CH_3OH$.	„	0,7460 : 1 : 0,9502
4.	„ -Aethylalkohol,	$C_{24}H_{40}O_5.C_2H_5OH$.	„	0,7725 : 1 : 0,9763
5.	„ -Propylalkohol,	$C_{24}H_{40}O_5.C_3H_7OH$.	„	0,7946 : 1 : 0,9819
6.	„ -Allylalkohol,	$C_{24}H_{40}O_5.C_3H_5OH$.	„	0,7649 : 1 : 0,9628
7.	„ -Aethylenglycol,	$C_{24}H_{40}O_5.C_2H_4(OH)_2$	„	0,7614 : 1 : 0,9576

Beckenkamp, Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 169.

In den beiden letzten Serien sieht man die äusserst geringe Wirkung der sich anlagernden Molekel auf die Gestalt der ursprünglichen Verbindung. Das Krystallsystem bleibt in beiden Fällen für die ganze Reihe dasselbe, ja bei der Chinidinreihe könnte man sämmtliche Glieder für isomorph halten. In der Reihe der Cholsäure nimmt man hingegen wohl eine Aenderung der Constanten wahr, doch scheint sie innerhalb des Intervalles 2 bis 5, wo der Unterschied um je CH_2 stattfindet, durch stetige Zunahme der Axen *a* und *c* zum Ausdruck zu kommen.

3. Isomerie.

Die krystallographische Untersuchung zahlreicher Isomeren[1]) hat zum Ergebniss geführt, dass morphotrope Beziehungen zwischen Körpern

[1]) Vergl. z. B. Metanitrobenzoësäure, Bücking, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 391; Haushofer, ibid. 1, 505 und Orthonitrobenzoësäure, Haushofer, l. c.; Citrabrom- und Itabrombrenzweinsäure ($C_5H_7BrO_4$), Arzruni, ibid. 1, 439; Ortho-, Meta-, Para-nitrobenzoësäure-Aethyläther ($C_6H_4NO_2CO_2C_2H_5$), Arzruni, ibid. 1, 441; resorcin- und hydrochinonschwefels. Kalium ($C_6H_4OH.OSO_3K$), Bodewig, ibid. 1, 584; salzsaures α- und β-Metaxylidin ($C_8H_9NH_2.HCl$), Arzruni, Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 216; Pseudocumol- und Mesitylensulfonsäure [$C_6H_2.SO_3H(CH_3)_3.2H_2O$], Bodewig, ibid. 3, 381; α- und β-Benzoylbenzoësäure ($C_6H_4.C_7H_7.CO_2H$), Bodewig, ibid. 3, 383; diphensaures und isodiphensaures Methyl ($C_6H_4.CO_2CH_3—CH_3CO_2.C_6H_4$), Calderon, ibid. 1880, 4, 238; α- und β-Brommesitylensäure [$C_6H_2(CH_3)_2Br.CO_2H$], Calderon, ibid. 4, 236 und viele andere Fälle.

von gleicher procentischen Zusammensetzung, aber unterschiedlichem Bau der Molekel in den bei weitem meisten Fällen nicht bestehen. Einen der besten Beweise hierfür liefert die gliederreiche Reihe der Santoninderivate, welche mit grosser Sorgfalt von Herrn Struever[1]) studirt worden ist. Die von diesem Forscher gegebene Zusammenstellung lautet:

Isomere des Santonins $C_{15}H_{18}O_3$:

Substanz	System	Geometrische Constanten	Spaltbarkeit	Optisches Schema
Santonin	rhombisch	1,5228 : 1 : 2,4751	001	𝔟𝔞𝔠 +
Parasantonid	„	0,8116 : 1 : 0,9633		𝔟𝔠𝔞 −
Santonid	„	0,6524 : 1 : 1,0935	010	𝔟𝔞𝔠 +
Metasantonin α	rhomb.-hem.	0,4883 : 1 : 1,4910	001	𝔟𝔞𝔠 +
„ β	monoklin	0,8050 : 1 : 0,9470 $\beta = 113^0\ 36'$	001	
Isomere der Santonsäure $C_{15}H_{20}O_4$:				
Santonsäure	rhombisch	2,1844 : 1 : 1,4404	101	𝔟𝔠𝔞 −
Metasantonsäure . . .	rhomb.-hem.	1,3033 : 1 : 1,2520	101	𝔟𝔞𝔠 +
Parasantonsäure	rhombisch	0,4273 : 1 : 0,4353	100	𝔟𝔠𝔞 −
Santoninsäure	„	1,6340 : 1 : 1,0446	010	𝔟𝔞𝔠 +
Isomere des Santonylchlorürs $C_{15}H_{19}O_3Cl$:				
Santonylchlorür	rhombisch	1,0490 : 1 : 1,2009		𝔟𝔞𝔠 +
Metasantonylchlorür . .	„	0,9330 : 1 : 0,8173		𝔟𝔞𝔠 +
Isomere des Santonsäure-Methyläthers $C_{15}H_{19}O_3OCH_3$:				
Santons. Methyläther .	rhombisch	1,9961 : 1 : 1,8521		𝔟𝔠𝔞 −
Metasantons. „ .	monoklin	0,7360 : 1 : 0,5695 $\beta = 118^0\ 0,5'$	$10\bar{1}$	
Parasantons. „ .	rhombisch	0,6031 : 1 : 1,5481	001	−
Isomere des Santonsäure-Aethyläthers $C_{15}H_{19}O_3OC_2H_5$:				
Santons. Aethyläther .	rhombisch	2,2145 : 1 : 1,4690		𝔟𝔞𝔠 +
Parasantons. „ .	„	0,6267 : 1 : 1,6995		𝔟𝔠𝔞 −

Wie man sieht, sind die Isomeren fast durchgängig nicht vergleichbar; höchstens besteht eine morphotrope Beziehung zwischen dem rhombischen Parasantonid und der monoklinen β-Modification des Meta-

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1878, 2, 588 ff.

santonins, sowie eine weitere Analogie zwischen den Chlorüren und zwischen der Santonsäure und der Metasantonsäure (vergl. S. 257).

Von sonstigen Fällen, in welchen Isomere in einer oder mehreren Zonen Aehnlichkeiten aufweisen, mögen folgende Beispiele angeführt werden:

1. Saures weinsaures Kalium,
   $HKC_4H_4O_6$ rhombisch $a:b:c = 0{,}7168:1:0{,}7373$ [1])
2. Saures traubens. Kalium,
   $HKC_4H_4O_6$ triklin $c:a:b = 0{,}7053:1:0{,}7252$ $\alpha = 88^0 36'$, $\beta = 102^0 22'$, $\gamma = 87^0 16'$ [2])
3. Saures traubens. Kalium,
   $HKC_4H_4O_6$ monoklin „ $= 1:0{,}6156:0{,}6455$ $\beta = 116^0 18'$ [1])
4. Saures weins. Ammonium,
   $HNH_4C_4H_4O_6$ rhombisch $a:b:c = 0{,}6946:1:0{,}7085$ [1])
5. Saures traubens. Ammonium,
   $HNH_4C_4H_4O_6$ triklin $c:a:b = 0{,}7231:1:0{,}7543$ $\alpha = 89^0 18'$, $\beta = 102^0 38'$, $\gamma = 87^0 12'$ [2])
6. Saures traubens. Ammonium,
   $HNH_4C_4H_4O_6$ monoklin „ $= 1:0{,}6156:0\ 6267$ $\beta = 114^0 33'$ [1])

[1]) A. Scacchi, Atti Accad. Napoli 1884 [2], **1** (Sonderabdruck) *). — [2]) G. Wyrouboff, Bull. soc. minér. de Fr. 1883, **6**, 311.

Dass die Salze 1 und 4, 2 und 5, 3 und 6 isomorph sind, fällt sofort auf; zugleich ergiebt sich aber auch eine unverkennbare grosse Aehnlichkeit zwischen den Isomeren 1 und 2, sowie 4 und 5, während die beiden letzteren heteromorphen Modificationen 3 und 6 abseits stehen.

---

1. Isohydrobenzoïn-Anhydrid,
   $(C_6H_5.CH)_2O$ . . monoklin $0{,}5255:1:1{,}4190$ $\beta = 98^0 52'$
2. Hydrobenzoïn-Anhydrid,
   $(C_6H_5.CH)_2O$ . . „ $0{,}4956:1:1{,}4819$ $\beta = 97^0 23'$

Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1879, **3**, 387; Negri, Riv. di miner. 1891, **9**, 18.

1. Nitrometachlornitrobenzol,
   $C_6H_3.\underset{6}{NO_2}\underset{1}{NO_2}\underset{3}{Cl}$ α-monoklin $1{,}8884:1:0{,}9813$ $\beta = 114^0 16'$
   β- „ $0{,}6249:1:0{,}5600$ $\beta = 91^0 27'$
2. Nitroorthochlornitrobenzol,
   $C_6H_3.\underset{1}{NO_2}.\underset{2}{NO_2}.\underset{3}{Cl}$ monoklin $1{,}7485:1:$? $\beta = 113^0 30'$

Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 1879, **3**, 384; Negri, Riv. di miner. 1891, **9**, 17.

1. α-Dibromkampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$ rhombisch $0{,}7925:1:0{,}5143$
2. β- „ „ „ $0{,}9527:1:0{,}5186$

v. Zepharovich, Sitzungsb. Akad. Wien 1882, **85**, Abth. 1, 141.

---

*) Herr Cathrein, welcher die Arbeit des Herrn Scacchi referirte (Zeitschr. f. Kryst. 1886, **11**, 405), erwähnt mit keinem Wort, dass beim Neapolitaner Forscher a, b, c sich beziehen auf die Verticale, Klinodiagonale und Symmetrieaxe, also unseren c, a, b entsprechen und dass derselbe auch in den Symbolen die gleiche Reihenfolge der Indices gebraucht.

				$110.\bar{1}11$	010.111	
1.	Limonentetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$	rhombisch	0,5084 : 1 : 0,4282	$52^{0}15'$	$71^{0}52'$	
2.	Dipententetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$	„	0,5238 : 1 : 0,4495	$51^{0}57'$	$71^{0}10'$	
3.	Terpinolentetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$	monoklin	0,7968 : 1 : 0,9852	$53^{0}49'$	—	$\beta = 114^{0}37'$

Hintze, Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 252.

1.	α-Amarylen, $C_{30}H_{48}$	rhombisch	0,6673 : 1 : 0,4049	$a : c = 1,648$
2.	β- „	„	0,9166 : 1 : 0,5403	„ $= 1,693$

Bäckström, Zeitschr. f. Kryst. 1888, **14**, 545.

				β	$101.10\bar{1}$	$110.1\bar{1}0$ / $140.1\bar{4}0$	$110.1\bar{1}0$
1.	Paradinitrobenzol, $C_6H_4\underset{1}{N}O_2\underset{4}{N}O_2$	monoklin	2,0383 : 1 : 1,0432	$92^{0}18'$	$54^{0}48'$	$127^{0}42'$	—
2.	Orthodinitrobenzol, $C_6H_4\underset{1}{N}O_2\underset{2}{N}O_2$	monoklin	0,6112 : 1 : 0,5735	$112^{0}\ 7'$	—	—	$59^{0}\ 2'$
3.	Metadinitrobenzol, $C_6H_4\underset{1}{N}O_2\underset{3}{N}O_2$	rhomb.	0,5302 : 1 : 0,2855	—	$56^{0}36'$	$129^{0}32'$	$55^{0}52'$

Bodewig, Pogg. Ann. 1876, **158**, 239.

1.	Nitroterpen, $C_{10}H_{15}NO$	monoklin	1,4130 : 1 : 0,9137	$\beta = 109^{0}42{,}5'$
2.	„ „	„	0,8678 : 1 : 0,9080	$\beta = 100^{0}59'$

Maskelyne, Zeitschr. f. Kryst. 1881, **5**, 642 (Referat).

Herr Groth bemerkt in seinem Referat: „Wenn auch derartige Beziehungen zwischen isomeren Verbindungen nicht ausgeschlossen sind, so sprechen dieselben doch im vorliegenden Falle dafür, dass die beiden Nitroterpene im Verhältniss der physikalischen Isomerie zu einander stehen.“ Nach den vorstehend angeführten, wenn auch nicht zahlreichen Fällen von krystallographischen Analogieen bei chemisch isomeren ist obige Bemerkung kaum zutreffend.

				001.110	$001.1\bar{1}0$
o-Toluidin-m-Sulfosäure, $C_6H_3.\underset{1}{CH_3}.\underset{2}{NH_2}.\underset{5}{SO_3H}$	triklin	0,8890 : 1 : 0,6422	$\alpha = 90^{0}$, $\beta = 95^{0}40'$, $\gamma = 90^{0}$	$85^{0}55{,}5'$	$85^{0}45{,}5'$
p-Toluidin-o-Sulfosäure, $C_6H_3.\underset{1}{CH_3}.\underset{4}{NH_2}.\underset{2}{SO_3H}$	monoklin	1,24 : 1 : 2,22	$\beta = 96^{0}59'$,	$85^{0}37'$	

v. Zepharovich, Zeitschr. f. Kryst. 1889, **15**, 219.

---

4. Metallorganische Verbindungen.

Aus dieser Klasse von Verbindungen, in welchen entweder Wasserstoff durch ein Metall oder ein Metall durch ein anderes ersetzt ist, liegen nur wenige bekannte und verwerthbare Fälle vor. Als Beispiel mögen dienen:

Bromakrylsäure,	$CH_2.CBr.COOH$	monoklin	2,7561 : 1 : 2,2488	$\beta = 102^0 27'$
Bromakryls. Kalium,	$CH_2.CBr.COOK$	rhombisch	2,5802 : 1 : 0,3399	

Haushofer, Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 128.

Saccharon,	$C_6H_8O_6 . H_2O$	rhombisch	0,6903 : 1 : 0,5280
Saccharon-Natrium,	$C_6H_7NaO_6 . H_2O$	„	0,7044 : 1 : 0,6508

Haushofer, Zeitschr. f. Kryst. 1884, 8, 379.

$Ba(C_3H_5O_2)_2 . H_2O$	rhombisch	0,8806 : 1 : 0,9487	
$Cu(C_3H_5O_2)_2 . H_2O$	monoklin	0,8740 : 1 : 0,8860	$\beta = 94^0 22'$

v. Zepharovich, Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 210; Friedländer, ibid. S. 211; Negri, Riv. di miner. 1891, 9, 81.

Zu der letzteren Kategorie der metallorganischen Verbindungen (d. h. denjenigen, welche sich bei sonst gleichbleibender Zusammensetzung nur in dem Metall unterscheiden) würden auch alle isomorphotropen (isomorphen) Substanzen gehören, also Verbindungen, in denen etwa Ca, Sr, Ba, Pb oder die Metalle der Magnesium-Eisen-Gruppe einander vertreten.

---

5. Polymorphie.

Dass heteromorphe Modificationen eines Körpers krystallographische Aehnlichkeiten aufweisen, ist bereits (S. 71 ff.) hervorgehoben worden. Es sind dies jene Körper, die Herr A. Scacchi als polysymmetrisch bezeichnet und bei denen man berechtigt ist, eine morphotrope Beziehung anzunehmen, freilich nur in dem Sinne, als die polymorphen Körper entweder in Folge (physikalischer) Polymerisirung oder veränderter Lagerung der Theilmolekel sich wie Additions- oder Substitutionsproducte zu einander verhalten. Zu den a. a. O. erwähnten Fällen möge nur noch einer hinzugefügt werden:

Aethylbenzhydroxamsäure,

$NO . COC_6H_5 . H . C_2H_5$	α-monoklin	1,4902 : 1 : 1,5302	$\beta = 94^0 44'$
	β-monoklin	1,2367 : 1 : 1,3965	$\beta = 94^0 20,5'$

Tenne, Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 330.

Mögen vorstehende Beispiele zur Beurtheilung des gegenwärtigen Standes der Forschung auf dem Gebiete der Morphotropie bei organischen Verbindungen genügen[1]). Wenn dieser Beispiele so viele, vielleicht zu

---

[1]) Zusammenstellungen isomorpher und in gegenseitiger Beziehung der Morphotropie stehender Körper haben in letzter Zeit Herr Eilh. Wiedemann in Ladenburg's Handwörterb. d. Chem. 1887, 5 (Artikel Isomorphie) und Herr A. Fock in einer besonderen Schrift „krystallographisch-chemische Tabellen", 1890 gegeben. Beide haben aber die Eigenschaft gemein, recht flüchtige Arbeiten zu sein und sind daher solchen, die sich in den betreffenden Fragen unterrichten wollen, nur sehr bedingungsweise zu empfehlen. Der erste der beiden Autoren spricht z. B. von rhombischen Feldspathen (!) S. 400; giebt die Constanten der Krystalle unzureichend an, unterlässt z. B., die Axenschiefen monokliner und trikliner Körper anzuführen; nach ihm sollen das Naphtalin und die Naphtole rhombisch sein, jedoch mit einem von 90^0 abweichenden Winkel der Axen (!) S. 403; bei Naphtalinderivaten wird von Aenderung des Systems durch Eintritt der Haloïde an Stelle des Wasserstoffs gesprochen, als Beispiele sind

viele angeführt worden sind, so möge daran erinnert werden, dass stets eine Weitläufigkeit in der Darstellung eintritt, wo es an einer Präcision in den Thatsachen und den aus denselben abzuleitenden Begriffen mangelt. Und mag man auch der Morphotropie für die weitere Erkenntniss der Gesetze des Zusammenhanges zwischen den chemischen und den physikalischen Eigenschaften krystallisirter Körper eine noch so hohe Bedeutung beimessen oder umgekehrt ihr eine Rolle in der Zukunft absprechen — Eines dürfte allerseits ohne Widerspruch anerkannt werden: dass gegenwärtig durch den Wust des Materiales nicht einmal ein Anzeichen eines klaren und abgerundeten Bildes durchschimmert. In ihrem gegenwärtigen Stadium ist die Morphotropie nicht einmal einer Reihe von Gleichungen vergleichbar, deren Zahl geringer ist, als die der in ihnen enthaltenen Unbekannten[1]).

Unorganische Verbindungen.

Die in dieser Klasse von Körpern bestehenden Beziehungen könnte man wohl zurückführen auf Vergleiche zwischen Verbindungen, welche bei sonstiger Gleichheit sich durch das Metall oder das Säureradical von gleicher Werthigkeit unterscheiden; zwischen neutralen, sauren und basischen Salzen derselben Säure oder isomorpher Säuren; zwischen Salzen eines und desselben (oder eines ihm isomorphen) Metalles mit verschiedenen Säuren desselben Säurebildners; zwischen Salzen, bei denen bis auf den Wassergehalt sonst Alles identisch (oder isomorph) ist u. s. w. Es lässt sich indessen eine scharfe Trennung in solche Abtheilungen schwer durchführen, da die einzelnen Kategorieen in einander übergreifen. Eine strenge Sonderung würde manche Wiederholung veranlassen, welche zu Weitläufigkeiten führen würde, ohne die Uebersichtlichkeit zu erhöhen. Es ist daher vorgezogen worden, bei den nachstehenden Beispielen nicht an einer steifen Rubricirung festzuhalten, sondern die einzelnen Fälle auf ihre Bedeutung hin mit kurzen Worten zu erläutern.

---

aber nur solche Verbindungen aufgenommen, die sämmtlich einem und demselben Krystallsystem angehören (S. 403); auch für das Sinken und Steigen der Symmetrie beim Eintritt weiterer Haloïdatome gewähren die gewählten Beispiele durchaus keinen Beweis (S. 403); auf S. 404 sind die Sätze Zeile 14 bis 17 und 18 bis 21 vertauscht und rufen den Eindruck einer unzusammenhängenden und confusen Darstellung hervor. Es sind dies nur einige Beispiele unter vielen, die aus dem reichlich mit Fehlern behafteten Artikel angeführt werden könnten. Bei Herrn Fock begegnet man auch recht zahlreichen und unangenehmen Fehlern, welche es jedenfalls verbieten, die Schrift zu dem von dem Verfasser im Auge gehabten Zwecke, „das gesammte vorliegende Beobachtungsmaterial dem Hörer geordnet an die Hand geben zu können", zu empfehlen. — [1]) Da im Obigen eine erschöpfende Zusammenstellung aller bisherigen Erfahrungen hinsichtlich der Morphotropie nicht erstrebt worden ist, so muss für die fernere Litteratur auf die Originalarbeiten verwiesen werden, von denen die meisten in der von Herrn Groth herausgegebenen Zeitschr. f. Kryst. 1877 bis 1892, Bd. 1 bis 20 erschienen. Ueber anderwärts veröffentlichte Arbeiten findet man ebenda, allerdings mit einer Verspätung von zwei Jahren, ausreichende Referate. Man vergleiche namentlich die Arbeiten der Herren Fock, Jenssen, Krantz, Muthmann, Tutton, Weibull in den Bänden 14, 15, 17 bis 20.

Am, K, Rb und Cs verhalten sich nicht immer isomorphotrop (vergl. S. 231 und 232). Hierfür bieten einige Platonitrite, die Herr H. Topsöe[1]) untersuchte, sowie die von Herrn P. Groth und seinen Schülern[2]) beschriebenen Platojodonitrite sehr geeignete Beispiele:

$Am_2Pt.4NO_2.2H_2O$	rhombisch	$\overset{b}{2,0367}:\overset{a}{1}:\overset{c}{1,8522}$	
$Rb_2Pt.4NO_2.2H_2O$	monoklin	$\overset{a}{2,0109}:\overset{b}{1}:\overset{c}{1,7935}$	$\beta = 91^0 40'$

			001.100	110.010	001.$\bar{1}$11	$\bar{1}$11.$\bar{1}\bar{1}$1
$K_2Pt.4NO_2$	monoklin	0,6058 : 1 : 0,3593	$83^0 47,5'$	$58^0 56'$	$36^0 23'$	$35^0 58'$
$Rb_2Pt.4NO_2$	„	0,6142 : 1 : 0,3501	$84^0 59'$	$58^0 32,5'$	—	—
			001.010	110.100	011.$\bar{1}$11	111.$\bar{1}$11
$Cs_2Pt.4NO_2$	„	1,6122 : 1 : 0,6291	$90^0\ 0'$	$57^0 48,5'$	$38^0\ 0'$	$36^0 24,5'$
					001.111	
					$34^0 22'$	

		$\bar{1}$11.$\bar{1}$00	$\bar{1}$11.010
$K_2Pt(NO_2)_2J_2.2H_2O$			
tetragonal 1 : 1 : 0,5913		$63^0\ 1,5'$	$63^0\ 1,5'$
$Rb_2Pt(NO_2)_2J_2.2H_2O$			
triklin 0,6571 : 1 : 0,4703	$\alpha = 95^0 18,5'$, $\beta = 98^0 19,5'$, $\gamma = 92^0 36'$	$64^0 39'$	$65^0 16'$
$Cs_2Pt(NO_2)_2J_2.2H_2O$			
monokl. 0,9394 : 1 : 0,6475	$\beta = 98^0 20'$	$65^0 13'$	$60^0 26'$

Nach den Beobachtungen des Herrn von Foullon[3]) kann eine ähnliche Abweichung von der Regel auch bei Ba und Sr, die sich sonst ja durchgängig isomorph vertreten, stattfinden.

$Ba(OH)_2.8H_2O$	monoklin	0,9990 : 1 : 0,6390	$\beta = 98^0 56'$
$Sr(OH)_2.8H_2O$	tetragonal	1 : 1 : 0,6407	

Werden die Metalle ihrer Valenz entsprechend ersetzt, so kann, wie nachstehendes Beispiel zeigt, zwischen zwei in einer solchen Beziehung

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 469. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 492, nach Messungen der Herren Calderon, van't Hoff und Howe. In die Tabellen und Rechnungen des Herrn Calderon haben sich bedeutende Fehler eingeschlichen, auf welche Herr Negri (Riv. di miner. 1891, 9, 41; 1892, 11, 19) aufmerksam machte. Durch Nachrechnung bin ich indessen nicht zu genau denselben Zahlen wie er gelangt. Herr Negri hat sich neuerdings vom Bande 9 der genannten Zeitschrift ab die an sich recht verdienstvolle Aufgabe gestellt, deutsche krystallographische Arbeiten einer Revision zu unterziehen und den Nachweis geführt, dass manche von ihnen als unbrauchbar betrachtet werden muss; ob er aber weiter den richtigen Weg gewählt hat, ist mehr denn fraglich. Abgesehen von Kleinlichkeiten, die unbeachtet belassen werden könnten, aus denen er aber, wie auch namentlich der Herausgeber, Herr Panebianco, Kapital schlägt, ist die Controle lediglich auf die Rechnung beschränkt. Der Irrthum kann jedoch leicht in Folge unbeachtet gebliebener Schreib- oder Setzerfehler in den Fundamentalwerthen stecken, sodass die sogenannte „Controle“ oft nur dazu führt, falsche Zahlen durch ebenso falsche zu ersetzen. Nur durch erneute Untersuchung der betreffenden Körper können in den meisten Fällen wirkliche Fehler eliminirt werden. Die Absicht der beiden italienischen Krystallographen ist entschieden lobenswerth, erreicht aber ihren Zweck nicht. Die Herren Negri und Panebianco werden doch nicht meinen wollen, dass die meisten deutschen Arbeiten auf Fälschung beruhen? — [3]) Jahrb. geol. Reichsanst. 1885, 35, 727.

zu einander stehenden Verbindungen ebenfalls eine ausgesprochene Morphotropie zum Vorschein kommen[1]):

			$0\bar{1}1 . 110$	$0\bar{1}1 . 1\bar{1}0$
$Na_2Pt(NO_2)_2J . 4H_2O$ triklin	0,9049:1:0,7126	$\alpha = 102^{0}9'$, $\beta = 111^{0}23{,}5'$, $\gamma = 80^{0}31{,}5'$	$91^{0}17{,}5'$	$56^{0}31{,}5'$
$BaPt(NO_2)_2J . 4H_2O$ monokl.	0,8456:1:0,5435	$\beta = 112^{0}\ 4{,}5'$	$90^{0}39'$	$57^{0}\ 6'$

Herr Hiortdahl[2]) vergleicht mit einander nachstehende Verbindungen:

$\overset{II}{Ca}\overset{VI}{W}\overset{VIII}{O_4}$, Scheelit	tetragonal	$a : c$	= 1 : 1,537
$CaMoO_4$	„	„	= 1 : 1,546
$SrMoO_4$	„	„	= 1 : 1,574
$BaMoO_4$	„	„	= 1 : 1,623
$\overset{IV}{Pb_2}\overset{IV}{C}\overset{VIII}{O_3}Cl_2$, Phosgenit . .	„	„	= 1 : 1,538
$\overset{III}{Y}\overset{V}{Nb}O_4$, Fergusonit . . .	„	„	= 1 : 1,464
$Li\overset{VII}{J}O_4$	„	„	= 1 : 1,527
NH_4JO_4	„	„	= 1 : 1,537
$NaJO_4$	„	„	= 1 : 1,590
$AgJO_4$	„	„	= 1 : 1,632

Beim Vergleich des Axenverhältnisses einiger rhombischen Perchlorate, Sulfate u. s. w. mit demjenigen des Scheelits, indem man bei diesem $c = 1$ setzt, ergeben sich ihm wiederum auffallende Aehnlichkeiten:

$\overset{II}{Ca}\overset{VI}{W}\overset{VIII}{O_4}$, Scheelit . .	tetragonal	$a : a : c$	= 0,6506 : 0,6506 : 1
$\overset{I}{K}\overset{VII}{J}O_4$	rhombisch	$c : a : b$	= 0,6502 : 0,7850 : 1
$\overset{I}{K}\overset{VII}{Cl}O_4$	„	„	= 0,6396 : 0,7817 : 1
NH_4ClO_4	„	„	= 0,6410 : 0,7926 : 1
$\overset{I}{K}\overset{VII}{Mn}O_4$	„	„	= 0,6560 : 0,8140 : 1
$\overset{II}{Ba}\overset{VI}{S}O_4$, Baryt . . .	„	$\frac{1}{2}c : a : b$	= 0,6563 : 0,8152 : 1
$SrSO_4$, Cölestin . .	„	„	= 0,6400 : 0,7789 : 1
$PbSO_4$, Anglesit . .	„	„	= 0,6447 : 0,7852 : 1
$BaCrO_4$	„	„	= 0,649 : 0,804 : 1

Ferner kann man nach dem genannten Forscher mit einander vergleichen:

$\overset{III}{Ce}\overset{V}{P}O_4$, Monazit . . monoklin $a : b : c = 0{,}9658 : 1 : 0{,}9217$ $\beta = 103^{0}28'$

und

$\overset{II}{Pb}\overset{VI}{Cr}O_4$, Krokoït . . „ „ $= 0{,}9603 : 1 : 0{,}9181$ $\beta = 102^{0}33'$

oder auch

$\overset{II}{Ca}\overset{IV}{C}O_3$, Calcit . . . hexag.-rhomb. $a : c = 1 : 0{,}8543$

und

$\overset{I}{Na}\overset{V}{N}O_3$, Chilesalpeter „ „ „ $= 1 : 0{,}8276$.

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 492; Negri, Riv. di miner. 1891, 9, 66. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1887, 12, 411.

Herr **Hiortdahl** bezieht die Aehnlichkeiten zwar auf die gleiche Summe der Valenzen der die Molekel zusammensetzenden Atome, doch lassen sich alle angezogenen Fälle ebenso gut auf Ersatz Atom für Atom oder durch das Radical NH_4 zurückführen, bis auf den Phosgenit, welcher, falls er zu der Reihe gehört und nicht zufällig den übrigen Gliedern ähnliche geometrische Constanten aufweist, sich nur bei der Annahme des Herrn **Hiortdahl** hineinfügen lassen würde. — Für das Bestehen krystallographischer Aehnlichkeiten bei Ersatz Atom für Atom, selbst bei verschiedener Werthigkeit derselben, sprechen folgende Reihen:

$(NH_4)_2WO_2Fl_4$ . . .	rhombisch	0,8258 : 1 : 1,0047 [1]		
$(NH_4)_2NbOFl_5$ . . .	„	0,8366 : 1 : 1,0058 [2]		
$(NH_4)_2MoO_2Fl_4$ . .	„	0,8413 : 1 : 1,0164 [3]		
$(NH_4)_2MoOFl_5$ . . .	„	0,8429 : 1 : 1,0110 [4]		
$CuSiFl_6 . 4H_2O$ . . .	monoklin	1,1597 : 1 : 1,0527	$\beta =$	96° 46,5′ [5]
$CuTiFl_6 . 4H_2O$ . . .	„	1,1800 : 1 : 1,0386	$\beta =$	97° 58′ [5]
$CuSnFl_6 . 4H_2O$ . . .	„	1,1858 : 1 : 1,0423	$\beta =$	97° 28,5′ [5]
$CuNbOFl_5 . 4H_2O$.	„	1,2057 : 1 : 1,0472	$\beta =$	96° 52,5′ [1]
$CuWO_2Fl_4 . 4H_2O$.	„	1,2077 : 1 : 1,0489	$\beta =$	96° 41,5′ [2] [1]
$CuMoO_2Fl_4 . 4H_2O$.	„	1,4828 : 1 : 1,0987	$\beta =$	94° 51′ [6]
$CuMoOFl_5 . 4H_2O$.	„	1,4746 : 1 : 1,0930	$\beta =$	94° 17′ [6]
$K_2MoOFl_5 . H_2O$ . .	monoklin	0,9998 : 1 : 1,0320	$\beta =$	99° 3,5′ [7]
$K_2MoO_2Fl_4 . H_2O$ . .	„	1,0006 : 1 : 0,9994	$\beta =$	103° 29′ [7] [8]
$K_2WO_2Fl_4 . H_2O$ . .	„	1,0019 : 1 : 1,0481	$\beta =$	98° 47′ [1]
$K_2TiFl_6 . H_2O$ . . .	„	0,9924 : 1 : 1,0405	$\beta =$	98° 42′ [5]
$K_2NbOFl_5 . H_2O$ . .	„	0,992 : 1 : 0,980	$\beta =$	103° 46′ [2]

[1]) **Marignac**, Ann. chim. phys. 1863 [3], **69**, 64 bis 77. — [2]) **Marignac**, ibid. 1866 [4], **8**, 26 bis 43. — [3]) **Eug. Scacchi**, Accad. Lincei, Mem. 1887 [4], **4**, 475 u. Rendic. 1886 [4], **2**, 331. — [4]) **Eug. Scacchi**, Accad. Lincei, Mem. 1887 [4], **4**, 499. — [5]) **Marignac**, Ann. des Mines 1859 [5], **15**, 235, 264 bis 266. — [6]) **Eug. Scacchi**, Accad. Nap. 1890 [2], **4**, 1° marzo (Sonderabdruck). — [7]) **Eug. Scacchi**, Accad. Lincei, Mem. 1887 [4], **4**, 489 bis 494. — [8]) **Delafontaine** (**Marignac**), Arch. sc. phys. nat. Genève 1867, Nouv. Pér. **30**, 241.

K_3ZrFl_7	regulär	(111) [1])
$(NH_4)_3ZrFl_7$	„	„ [1])
K_3SiFl_7	„	„ [2])
$(NH_4)_3SiFl_7$	„	„ [2])
$(NH_4)_3TiFl_7$	tetragonal	[3])
K_3NbOFl_6	?	würfelähnlich [4])
$(NH_4)_3NbOFl_6$	regulär	(111) und (100) [4])
$K_3UO_2Fl_5$	tetragonal	$a : c = 1 : 0{,}992$ [5])
$(NH_4)_3UO_2Fl_5$	„	„ $= 1 : 1{,}04$ approx. [5])

[1]) **Marignac**, Ann. chim. phys. 1860 [3], **60**, 271, 275. — [2]) **Derselbe**, Ann. des Mines 1857 [5], **12**, 18. — [3]) **Derselbe**, ibid. 1859 [5], **15**, 229. — [4]) **Derselbe**, Ann. chim. phys. 1866 [4], **8**, 29, 38. — [5]) **Baker**, Ann. Chem. Pharm. 1880, **202**, 234. Herr **Rammelsberg** reiht in Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 241 an diese Verbindung auch noch das reguläre $(NH_4)_3WO_3Fl_3$ an, jedoch ohne Angabe des Beobachters.

HK_3SnFl_8	monoklin	0,6278 : 1 : 0,4859	$\beta =$	93° 40′ [1])
HK_3NbOFl_7	„	0,6279 : 1 : 0,4796	$\beta =$	93° 14′ [2])

[1]) **Marignac**, Ann. des Mines 1859 [5], **15**, 235. — [2]) **Marignac**, Ann. chim. phys. 1866 [4], **8**, 30. Herr **Baker**, Ann. Chem. Pharm. 1880, **202**, 230, führt irrthümlich statt der K-Salze die entsprechenden NH_4-Verbindungen auf, welche von dem Genfer Forscher gar nicht beschrieben worden sind.

		Zn	Cd	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	Krystallsystem — hexagonal	$c =$	$c =$	$c =$	$c =$	$c =$	$c =$	$c =$	$c =$
$M''SiFl_6 . 6H_2O$ . . .		0,5173 [1] [8]	—	0,5174 [8]	0,5043 [2] [8]	—	0,5219 [8]	0,5136 [1] [8]	0,5395 [1] [8]
$M''SnFl_6 . 6H_2O$ . . .		0,5191 [1]	0,5207 [1]	0,5207 [1]	0,5161 [1]	—	—	0,5144 [1]	—
$M''SnCl_6 . 6H_2O$ . . .		—	—	0,5083 [4] [8]	0,5194 [4]	—	0,5103 [4]	0,5048 [4]	—
$M''TiFl_6 . 6H_2O$ . . .		0,5136 [2]	—	0,5083 [1]	0,5157 [2]	—	—	—	—
$M''ZrFl_6 . 6H_2O$ . . .		0,5178 [2]	—	—	—	—	—	0,5185 [2]	—
$M''PtCl_6 . 6H_2O$ . . .		0,5169 [5]	0,5235 [5]	0,5169 [5]	0,5310 [5]	0,5144 [5]	0,5140 [5]	0,5162 [5]	0,5219 [5]
$M''PtBr_6 . 6H_2O$ . . .		—	—	—	—	—	—	0,5136 [5]	—
$M''PtJ_6 . 6H_2O$ . . .		—	—	—	—	—	—	0,5186 [6]	—
$M''PdCl_6 . 6H_2O$ . .		0,5185 [7]	—	0,5207 [7]	—	—	—	0,5178 [7]	—
$M''NbOFl_5 . 6H_2O$ . .		0,5192 [3]	—	—	—	—	—	—	—
$M''MoOFl_5 . 6H_2O$ . .		0,5136 [10]	—	—	—	—	—	—	—
$M''MoO_2Fl_4 . 6H_2O$.		0,5166 [9]	0,5157 [9]	—	—	—	0,5165 [9]	0,5165 [9]	—

[1]) Marignac, Ann. d. Mines 1859 [5], **15**, 256 bis 263. — [2]) Derselbe, Ann. chim. phys. 1860 [3], **60**, 288, 290, 304. — [3]) Derselbe, ibid. 1866 [4], **8**, 41. — [4]) Jörgensen, cit. nach Topsöe, Tidssk. Phys. Chem. 1869, **8**, 212 bis 214. Vergl. auch: Topsöe og Christiansen, Vidensk. Selsk. Skr. 1873 [5], **9**, 672. — [5]) Topsöe, Danske Vidensk. Selsk. Forhandl. 1868, 137, 145 bis 155. — [6]) Derselbe, ibid. 1869, 94. — [7]) Derselbe, ibid. 1869, 248. — [8]) Topsöe og Christiansen, Vidensk. Selsk. Skr. 1873 [5], **9**, 648 bis 654. — [9]) M. Delafontaine, Arch. sc. phys. nat. Genève, Nouv. Pér. 1867, **30**, 252 bis 255. — [10]) Eug. Scacchi, Atti Accad. Nap. [2], **4**, 1° marzo 1890. (Sond.-Abdr. S. 10), woher auch diese tabellarische Zusammenstellung entlehnt ist unter Zufügung der Cadmiummolybdän-Verbindung, die dort versehentlich ausgelassen worden ist.

Herr F. Rinne[1]) findet morphotrope Beziehungen zwischen analog zusammengesetzten Oxyden und Sulfiden:

ZnO,	Zinkit	hexag.-hemimorph	$a : c/_2$	$= 1 : 0,8109$
ZnS,	Wurtzit	„ „	$a : c$	$= 1 : 0,8002$
Sb_2O_3,	Valentinit	rhombisch	$3a : b : 3c$	$= 1,1741 : 1 : 1,0100$
Sb_2S_3,	Antimonit	„	$a : b : c$	$= 0,9926 : 1 : 1,0179$
Bi_2O_3		„		$= 0,8165 : 1 : 1,0640$
Bi_2S_3,	Bismuthit	„		$= 0,9680 : 1 : 0,9850$
As_2O_3,	Claudetit	monoklin	$3a : b : 3c$	$= 1,2120 : 1 : 1,0335$ $\beta = 92^0 57'$
As_2S_3,	Auripigment	rhombisch	$a : b : c$	$= 0,9240 : 1 : 1,0524$

Er knüpft an diese geometrischen Analogieen weitere Betrachtungen über die Wahrscheinlichkeit einer Isodimorphie zahlreicher einfacher Oxyde und Sulfide und stellt Vergleiche an zwischen dem Oxyd eines Metalles und dem Sulfid (Arsenids etc.) eines anderen, wenn diese beiden Metalle in ihren entsprechenden Verbindungen einander isomorph sind. So geben ihm ZnO und $NiAs$ (Nickelin), PbO und Cu_2S (Chalkosin), ja der reguläre Magnetit $FeFe_2O_4$ und der tetragonale Chalkopyrit (Kupferkies) $Cu_2Fe_2S_4$ zu solchen Vergleichen Anlass. Analog und zwar regulär krystallisiren Cu_2O (Cuprit, Rothkupfererz) und Cu_2S, wenn letzteres aus geschmolzenem Zustande erstarrt; Ag_2O und Ag_2S u. s. w. Beim Vergleich von PbO mit Cu_2S und von $FeFe_2O_4$ mit $Cu_2Fe_2S_4$ würde es sich wieder um eine Substitution der Valenz entsprechend und nicht Atom für Atom handeln. Doch lässt sich das Doppelatom Cu_2 vielleicht dem NH_4 analog als ein zusammengesetztes Radical auffassen.

Geometrische Aehnlichkeiten zeigen auch Salze von verschiedener Säuerungsstufe, z. B.:

Trikaliumsubphosphat,	$HK_3P_2O_6 . 3H_2O$	monoklin	$2a : b : c$ = $0,8448 : 1 : 0,9902$	$\beta = 90^0\ 25'$
Dikaliumsubphosphat,	$H_2K_2P_2O_6 . 3H_2O$	rhomb.	$c : b : a$ = $0,9190 : 1 : 0,9873$	

Haushofer, Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 114 bis 117.

Nach Herrn Groth[2]) lassen sich vergleichen:

$H_2NaPO_4 . H_2O$	rhombisch	$0,9291 : 1 : 0,9666$ [1])
$HTl_2PO_4 . H_2O$	„	$0,9314 : 1 : 0,7818$ [2])

ferner

H_2TlPO_4	monoklin	$3,1750 : 1 : 1,4577$ $\beta = 91^0 44'$ [2])
HAm_2PO_4	„	$3a : b : c$ = $3,0429 : 1 : 1,1980$ $\beta = 92^0\ 1'$ [3])

[1]) A. Scacchi, Nuovo Cimento 1855, **1**, 174. — [2]) Des Cloizeaux, Ann. chim. phys. 1869 [4], **17**, 310. — [3]) Mitscherlich, ibid. 1821, **19**, 185.

Vergleiche zwischen Salzen desselben Metalles mit verschiedenen Säuren desselben Säurebildners stellte Herr Dufet[3]) in lehrreicher Weise an:

---

[1]) Zeitschr. d. geol. Ges. 1890, **42**, 62 und N. Jahrb. f. Min. 1884, **2**, 170. — [2]) Pogg. Ann. 1870, **141**, 42. — [3]) Compt. rend. 1886, **102**, 1327; Bull. soc. min. de Fr. 1886, **9**, 201.

1. Tetranatriumpyrophosphat, $Na_4P_2O_7 . 10H_2O$	monoklin	1,2873 : 1 : 1,8951	$\beta =$ 98° 16′
2. Tetranatriumsubphosphat, $Na_4P_2O_6 . 10H_2O$	„	1,1718 : 1 : 1,9077	$\beta =$ 100° 16′
3. Dinatriumpyrophosphat, $H_2Na_2P_2O_7 . 6H_2O$	„	2,0260 : 1 : 2,0492	$\beta =$ 123° 19′
4. Dinatriumsubphosphat, $H_2Na_2P_2O_6 . 6H_2O$	„	2,0126 : 1 : 2,0377	$\beta =$ 126° 47′

Die vier Verbindungen sind auch in ihrem specifischen Gewicht und ihrem Molekularvolum paarweise sehr nahe stehend[1]):

	1.	2.	3.	4.
Spec. Gewicht	1,824	1,832	1,848	1,840
Molekularvolum . . .	244,5	234,7	178,5	170,6

Für die Gestaltenähnlichkeit der bis auf einen verschiedenen Wassergehalt sonst gleichen oder isomorphen Salze können folgende Beispiele dienen:

$K_3InCl_6 . 1\frac{1}{2}H_2O$	tetragonal	1 : 0,8187
$K_3TlCl_6 . 2H_2O$	„	1 : 0,7913

Fock, Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 171.

Herr Dufet[2]) stellte die geometrischen Charaktere von Phosphaten (Arsenaten) zusammen, die sich nicht nur durch ihren Wassergehalt, sondern auch ihren Säuerungsgrad unterscheiden:

$Na_3PO_4 . 12H_2O$	hexagonal	$\{10\bar{1}0\}, \{0001\}$	
$HNa_2PO_4 . 12H_2O$ . . .	monoklin	1,7391 : 1 : 1,4163	$\beta =$ 121° 24′
$HNa_2PO_4 . 7H_2O$ . . .	„	1,2047 : 1 : 1,3272	$\beta =$ 96° 57′
$H_2NaPO_4 . 2H_2O$ . . .	rhombisch	0,9147 : 1 : 1,5687	
$H_2NaPO_4 . H_2O$	„	0,9336 : 1 : 0,9624	
$Na_3AsO_4 . 12H_2O$	hexagonal	$\{10\bar{1}0\}, \{0001\}$	
$HNa_2AsO_4 . 12H_2O$ . .	monoklin	1,7499 : 1 : 1,4121	$\beta =$ 121° 49′
$HNa_2AsO_4 . 7H_2O$ . . .	„	1,2294 : 1 : 1,3526	$\beta =$ 97° 14′
$H_2NaAsO_4 . 2H_2O$ . . .	rhombisch	0,9177 : 1 : 1,6039	
$H_2NaAsO_4 . H_2O$	„	0,8165 : 1 : 0,4983	
„	monoklin	1,1087 : 1 : 1,1588	$\beta =$ 92° 22′

Der vollkommene Isomorphismus der sich entsprechenden Phosphate und Arsenate bis auf das letzte Salz ist zu auffallend, als dass es noch besonders betont zu werden brauchte.

Unverkennbare Aehnlichkeiten zeigen nach Herrn Wyrouboff[3]) nachstehende Chromate und Sulfate:

---

[1]) Im Referat der Zeitschr. f. Kryst. 1888, 14, 274 sind die Molekularvolume wie im Original, in welchem alte Atomgewichte bezw. Aequivalentgewichte angewandt worden sind, angegeben, also halb so gross als erforderlich. — [2]) Bull. soc. min. de Fr. 1887, 10, 79. — [3]) Bull. soc. min de Fr. 1879, 2, 170; 1880, 3, 75 u. 136; 1881, 4, 120; vergl. auch meine Referate in Zeitschr. f. Kryst. 1880, 4, 417 und 1884, 8, 626, in welchen zahlreiche Druckfehler und sonstige Irrthümer der Originalabhandlungen nach Kräften, aber sicher nicht vollständig corrigirt worden sind. Mit den Zahlen des Herrn Wyrouboff zu operiren, ist äusserst schwer, da man sich auf ihre Richtigkeit leider niemals verlassen kann. Ausserdem hat er die Gewohnheit, in jeder folgenden Abhandlung für einen und denselben Körper andere Werthe zu geben und corrigirt

$Na_2CrO_4 . 2H_2O$	rhombisch	0,4550 : 1 : 0,7872
Na_2SO_4	"	0,4734 : 1 : 0,8005
$NaNH_4CrO_4 . 2H_2O$ . .	"	0,4780 : 1 : 0,8046
$NaNH_4SO_4 . 2H_2O$ . . .	"	0,4859 : 1 : 0,7915

$Na_2CrO_4 . 10H_2O$ . . .	monoklin	1,1127 : 1 : 1,2496	$\beta = 107^0\ 43'$
$Na_2SO_4 . 10H_2O$	"	1,116 : 1 : 1,238	$\beta = 107^0\ 45'$
$Na_2CrO_4 . 4H_2O$	"	1,1064 : 1 : 1,0866	$\beta = 104^0\ 53'$

Gekünstelt sind die Beziehungen der Glieder der folgenden Reihe, denn ihnen zu Liebe werden Axensysteme gewählt, auf welche bezogen sich bei manchen Körpern überhaupt keine Gestalt mit einfachen Indices ergiebt:

				$110 . 1\bar{1}0$
$K_2Cr_3O_{10}$	monokl.	0,8437 : 1 : 0,8318	$\beta = 101^0\ 0'$	$79^0\ 16'$
$(NH_4)_2Cr_3O_{10}$	rhomb.	0,8446 : 1 : 0,8381		$80^0\ 22'$
$K_2Cr_2O_7$	triklin	1,0116 : 1 : 1,8145	$\alpha = 98^0 0'$, $\beta = 96^0 13'$, $\gamma = 90^0 51{,}5'$	$90^0\ 54'$
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	monokl.	1,0271 : 1 : 1,7665	$\beta = 93^0 42'$	$91^0\ 24'$
K_2CrO_4	rhomb.	1,7564 : 1 : 1,2817		
$(NH_4)_2CrO_4$	monokl.	1,8152 : 1 : 1,2224	$\beta = 90^0 39'$	

Der genannte Forscher reiht an diese Körper noch die rhombischen Sulfate von K, Rb, Cs, NH_4 und Tl, die ebenfalls rhombischen Salze K_2SeO_4 und Rb_2CrO_4 und ein problematisches rhombisches $(NH_4)_2SeO_4$; ferner die beiden monoklin krystallisirenden Verbindungen $(NH_4)_2SeO_4$ und $(NH_4)_2MoO_4$ und sucht alle Axenverhältnisse dem Ausdruck $1 : \sqrt{3} : 1/\sqrt{3}$ oder $\sqrt{3} : 1 : \sqrt{3/2}$ anzupassen. Er ist zu diesem Zwecke genöthigt, bei den sich aus den herrschenden, den Habitus bedingenden Formen ergebenden Längenconstanten Factoren wie $2/3$, $2/5$, $4/15$, $8/15$ und dergleichen mehr in Anwendung zu bringen. Dass ein solches willkürliches Verfahren stets zum gewünschten Ziele führt, ist einleuchtend, aber ebenso gewiss ist es, dass dasselbe in keiner Weise die Eigenschaften der Stoffe und ihre gegenseitigen Beziehungen berücksichtigt oder sie zum Ausdruck zu bringen vermag. Um so auffallender nimmt sich daher der Protest aus, welchen Herr Wyrouboff, der selbst alle Körper in eine gemeinsame Zwangsjacke steckt, gegen die Morphotropie erhebt „parce que le problème, tel que M. Groth l'a posé, laisse de côté un élément important, la structure cristalline [1])“. Man möchte doch annehmen, dass die Berücksichtigung des Krystallhabitus für die Ableitung der geometrischen Constanten eine gewisse Berechtigung besitzt und dass der Habitus sich am meisten dazu eignet, um über die Krystallstructur eine Vorstellung zu erwecken!

Eine interessante Reihe von Salzen bilden die von Herrn C. Rammelsberg [2]) untersuchten Uranylacetate. Einige derselben lassen sich in iso-

---

diejenigen der vorhergehenden, ohne dass man die Gewissheit bekommt, nunmehr mit richtigeren Zahlen zu thun zu haben. Im Gegentheil führt manche seiner Correcturen nur zu einem neuen Irrthum, so dass man sich schliesslich gar nicht mehr zurecht findet. Es ist dies entschieden lebhaft zu bedauern, denn an sich sind die Untersuchungen des Pariser Forschers sehr interessant und behandeln wichtige Probleme. Vergl. auch Bull. soc. franç. de Minér. 1890, 13, 77. — [1]) Bull. soc. franç. de Minér. 1890, 13, 91. — [2]) Sitzungsber. Akad. Berlin 1884, 857 ff.

morphe Gruppen zusammenfassen, welche zu einander im Verhältniss der Morphotropie stehen:

I.	1)	$Mg(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 12H_2O$ . .	rhombisch	0,7468 : 1 : 0,5082
	2)	$Mn(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 12H_2O$ . .	„	0,7536 : 1 : 0,4957
II.	3)	$Mg(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 7H_2O$ . .	„	0,8946 : 1 : 0,9924
	4)	$Zn(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 7H_2O$ . .	„	0,8749 : 1 : 0,9493
	5)	$Ni(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 7H_2O$ . .	„	0,867 : 1 : 0,950
	6)	$Co(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 7H_2O$ . .	„	0,8756 : 1 : 0,9484
III.	7)	$Mn(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 6H_2O$ . .	„	0,6330 : 1 : 0,3942
	8)	$Cd(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 6H_2O$ . .	„	0,6289 : 1 : 0,3904
IV.	9)	$Ca(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 6H_2O$ (?)	„	0,9798 : 1 : 0,3865
	10)	$Sr(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 . 6H_2O$ . .	tetragonal	1 : 0,3887
V.	11)	$NH_4 . UO_2(C_2H_3O_2)_3$	„	1 : 0,4708
	12)	$KUO_2(C_2H_3O_2)_3 . H_2O$	„	1 : 1,283
	13)	$AgUO_2(C_2H_3O_2)_3 . H_2O$	„	1 : 1,5385

Unverkennbar isomorph mit einander sind die Glieder der Gruppe I, ebenso diejenigen der Gruppen II und III unter sich. Morphotrope Beziehungen ergeben sich zwischen I und II, indem die Axen *c* sich ungefähr wie 1 : 2 verhalten. Zwischen III und I oder zwischen III und II sind einfache Beziehungen nicht vorhanden. Morphotrop sind zu einander die beiden Salze der Gruppe IV, welche auch in ähnlichem Verhältniss zu den Gliedern der Gruppe III stehen, indem die *c*-Axen in ihren Werthen einander so nahe stehen, wie dies nur bei isomorphen Körpern der Fall zu sein pflegt. Von den Salzen der Gruppe V durfte eine Aehnlichkeit in auffallender Weise nicht erwartet werden, da NH_4 und K stets eine von Ag abweichende Wirkung ausüben.

Im Verhältniss der Morphotropie zu einander stehend können auch folgende von Herrn Ch. de Marignac[1]) als isomorph angesehene Verbindungen (eine Silicowolframsäure und zwei Salze derselben) betrachtet werden:

$4H_2O . SiO_2 . 12WO_3 . 22H_2O$	hexag.-rhomboëdr.		1 : 2,5284
$2H_2O . 2BaO . SiO_2 . 12WO_3 . 22H_2O$.	„	„	1 : 2,6819
$2H_2O . 2CaO . SiO_2 . 12WO_3 . 22H_2O$.	„	„	1 : 2,6485

Die beiden Salze wären freilich auch von dem hier vertretenen Standpunkte aus isomorph.

Unter den Mineralen sind Fälle von nicht anzuzweifelnder Morphotropie nicht zahlreich. Als Beispiele dürfen gelten:

Wagnerit, Mg_2FlPO_4 . .	monoklin	1,9138 : 1 : 1,5054	$\beta = 108^0\ 7'$
Triploidit, Mg_2OHPO_4 .	„	1,8571 : 1 : 1,4944	$\beta = 108^0\ 14'$
Autunit, $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 . 8H_2O$ . .	rhombisch	0,9876 : 1 : 2,8530	
Torbernit, $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 . 8H_2O$ . .	tetragonal	1 : 1 : 2,9382	

[1]) Ann. chim. phys. 1864 [4], 3, 5 bis 76.

		b a c		
Enstatit, $MgSiO_3$	rhomb.	1,0308 : 1 : 0,5885		
		a b c		
Diopsid, $MgCaSi_2O_6$	monokl.	1,0522 : 1 : 0,5917		$\beta = 90^0 22$
Rhodonit, $MnSiO_3$	triklin	1,0727 : 1 : 0,5210	$\alpha = 103^0 18'$, $\beta = 108^0 44'$, $\gamma = 98^0 21$	
Orthoklas, $KAlSi_3O_8$	monokl.	0,6585 : 1 : 0,5554		$\beta = 116^0 3'$
Albit, $NaAlSi_3O_8$	triklin	0,6333 : 1 : 0,5575	$\alpha = 94^0 4'$, $\beta = 116^0 28'$, $\gamma = 88^0 8'$	
Anorthit, $CaAl_2Si_2O_8$	„	0,6347 : 1 : 0,5501	$\alpha = 93^0 13'$, $\beta = 115^0 55'$, $\gamma = 91^0 12'$	

Marialith, $Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$	tetragonal-pyr.-hem.	1 : 0,4425
Meionit, $Ca_4Al_6Si_6O_{25}$	„ „ „	1 : 0,4393

Zoïsit, $H_2Ca_4Al_6Si_6O_{26}$ . .	rhombisch	1,4406 : 1 : 0,8903	
Epidot, $H_2Ca_4(Al, Fe)_6Si_6O_{26}$	monoklin	1,4458 : 1 : 0,9023	$\beta = 98^0 57'$ [1]

Hydrargillit, $Al(OH)_3$ monoklin	1,7089 : 1 : 1,9184		$\beta = 94^0 31'$
Sassolin, $B(OH)_3$ triklin	1,7329 : 1 : 1,8456	$\alpha = 92^0 30'$, $\beta = 104^0 25'$, $\gamma = 89^0 49'$ [2]	

Herr Hamberg[3]) hat neuerdings ein Mineral von der Zusammensetzung $MnTiO_3$, welches er Pyrophanit nennt, entdeckt und gezeigt, dass es wie Ilmenit hexagonal-rhomboëdrisch-tetartoëdrisch ist. Er scheidet daher die Hämatitgruppe, bestehend aus Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3, Ti_2O_3 von der Ilmenitgruppe, zu welcher er noch den Katapleit $H_2Na_2Zr(OH)_2(SiO_3)_3$ und eventuell auch das hexagonale Schlackenmineral $CaSiO_3$ rechnet[4]). Diese beiden Gruppen stehen zu einander im Verhältniss der Morphotropie und sind einerseits Sesquioxyde, andererseits Salze der Säure $H_2\overset{IV}{R}O_3$; geometrisch stehen sie einander, trotz der Zugehörigkeit zu verschiedenen Abtheilungen des hexagonalen Systems, sehr nahe. Als einziger Vertreter einer dritten Gruppe kann noch $\overset{I}{K}\overset{VII}{Br}O_3$ gelten:

Chromoxyd,	Cr_2O_3	hex.-rhomboëdr.			1 : 1,368
Korund,	Al_2O_3	„	„		1 : 1,364
Hämatit,	Fe_2O_3	„	„		1 : 1,359
Titanoxyd,	Ti_2O_3	„	„		1 : 1,316
Ilmenit,	$FeTiO_3$	„	„	tetart.	1 : 1,385
Pyrophanit,	$MnTiO_3$	„	„	„	1 : 1,369
Katapleit,	$H_2Na_2Zr(OH)_2(SiO_3)_3$	„	„	„	1 : 1,3605
	$KBrO_3$	„	„	hemim.	1 : 1,3542

Diese Vergleiche erinnern an diejenigen, welche Herr Hiortdahl (S. 266) angestellt hat.

Als eine morphotrope Reihe betrachten die Herren Brögger und Bäckström[5]) die Minerale der Helvingruppe einschliesslich des Zunyits, die Granaten und die Minerale der Sodalithgruppe. Die Morphotropie

---

[1]) Brögger, Zeitschr. f. Kryst. 1890, **16** (II), 92. — [2]) Brögger, ibid. S. 48. — [3]) Geol. Fören. i Stockholm Förh. 1890, **12**, 604. — [4]) Max Schuster hat es wahrscheinlich gemacht (Tschermak's Miner. u. petrogr. Mitth. 1886, **7**, 443), dass der Braunit von Jacobsberg und vielleicht der Braunit überhaupt nicht tetragonal, sondern hexagonal-rhomboëdrisch-tetartoëdrisch sei und der Reihe des Ilmenites angehöre. Seine Formel lässt sich auffassen als $Mn(Mn, Si)O_3$. — [5]) Zeitschr. f. Kryst. 1890, **18**, 209.

kommt in der Weise zum Ausdruck, dass die Glieder der ersten Untergruppe vorherrschend tetraëdrische, die der anderen (eigentliche Granaten und die „Alkaligranaten") vorherrschend rhombendodekaëdrische Ausbildung haben. Dabei stellte es sich auf Grund von Aetzversuchen heraus, dass der Sodalith tetraëdrisch-hemiëdrischen Bau besitzt, was wahrscheinlich auch bei Nosean und Haüyn der Fall ist. — Die in Frage kommenden Minerale sind:

Eulytin,	$Bi_4(SiO_4)_3$
Zunyit,	$Al_6[(OH)_9 . Fl_2 . Cl] Al_2 (SiO_4)_3$
Danalith,	$(Fe, Zn, Mn)_2 [(Zn, Fe)_2 S] Be_3 (SiO_4)_3$
Helvin,	$(Mn, Fe, Ca)_2 [Mn_2 S] Be_3 (SiO_4)_3$
Granaten,	$\overset{II}{R}_3 \overset{III}{R}_2 (SiO_4)_3$
Sodalith,	$Na_4(AlCl) Al_2 (SiO_4)_3$
Nosean,	$Na_4(Al . NaSO_4) Al_2 (SiO_4)_3$
Haüyn,	$Na_2 Ca (Al . NaSO_4) Al_2 (SiO_4)_3$
Lasurit,	$Na_4(Al . S_3 Na) Al_2 (SiO_4)_3$ der Hauptsache nach.

Die genannten beiden Forscher heben ausdrücklich hervor, dass die von Herrn Hiortdahl[1]) zuerst betonte „Persistenz des Typus" ungeachtet der Aenderung des Krystallsystems oder der Abtheilung eines solchen ein bemerkenswerthes Merkmal der im Verhältniss der Morphotropie stehenden Körper sei.

Eine weitere, höchst bemerkenswerthe morphotrope Reihe hat Herr Brögger[2]) neuerdings aufgestellt. Dieselbe besteht theils aus Aluminaten, Ferraten, Manganaten und Boraten, theils aus Silicaten. Auf einige der Analogieen hatten schon früher andere Forscher, wie G. Rose[3]) und Herr E. Kayser[4]) aufmerksam gemacht.

Chrysoberyll,	$BeAl_2O_4$	rhombisch	0,5800 :1:0,4700	
Diaspor,	$H_2Al_2O_4$	„	0,6038 :1:0,4686	
Göthit,	$H_2Fe_2O_4$	„	0,6008 :1:0,4582	
Manganit,	$H_2Mn_2O_4$	„	0,5447 :1:0,4220	
Ludwigit,	$(Mg_2O)FeBO_4$	„	? :1:0,494	
Pinakiolith,	$(Mg_2O)MnBO_4$ . . .	„	0,5881 :1:0,4169	
Monticellit,	Ca_2SiO_4	„	0,5757 :1:0,4337	
Fayalit,	Fe_2SiO_4	„	0,5793 :1:0,4584	
Forsterit,	Mg_2SiO_4	„	0,5857 :1:0,4648	
Tephroït,	Mn_2SiO_4	„	0,5914 :1:0,4621	
Trimerit,	$MnBeSiO_4$	triklin	0,57735:1:0,5425	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Phenakit,	Be_2SiO_4 . .	hexag.-rhomb.-tetart.	0,57735:1:0,4406	
Willemit,	Zn_2SiO_4 . .	„ „	0,57735:1:0,4465	
Dioptas,	H_2CuSiO_4 .	„ „ tetart.	0,57735:1:0,3520	

Der Trimerit ist pseudohexagonal. Bei den drei letzten Gliedern sind die geometrischen Constanten durch ein orthohexagonales Axensystem ausgedrückt $a:b:c = 1:\sqrt{3}:c = {}^1/\sqrt{3}: 1 : {}^c/\sqrt{3}$. Hierbei würden

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 460. — [2]) Ibid. 1890, 18, 377. — [3]) G. Rose wird häufig als Urheber des Vergleiches zwischen Chrysoberyll und Olivin genannt, z. B. auch von Herrn Brögger (Zeitschr. f. Kryst. 1890, 18, 382). G. vom Rath hingegen, welcher bekanntlich mit peinlicher Gewissenhaftigkeit seine Vorgänger berücksichtigte, erwähnt bei der Besprechung der Beziehungen beider Minerale G. Rose nicht. Mir selbst ist es trotz sorgfältigen Suchens eine Angabe des letztgenannten Forschers zu finden nicht gelungen. — [4]) Zeitschr. d. geol. Ges. 1870, 22, 182: Vergleich des Chrysoberylls mit der Göthitgruppe.

die Werthe für die Axen c sein: 0,38169, 0,38644 und 0,3049, während die oben angeführten $^2/_3\,c$ des hexagonalen Axenverhältnisses $a:c = 1:0{,}6611$ u. s. w. entsprechen. Für dieses Verfahren giebt Herr Brögger keine Erklärung.

Mischkrystalle morphotroper Verbindungen.

Bevor Herrn G. Tschermak's bahnbrechende Arbeit über die Feldspathgruppe [1]) in die Auffassung dieser wichtigen, in der Natur so sehr verbreiteten Verbindungen Klarheit brachte und überhaupt eine Umwälzung in der Anschauung der Mineralogen hervorrief, wurden die mit dem Gesammtnamen Feldspath bezeichneten Silicate wohl als geometrisch und habituell einander sehr nahe stehende Körper angesehen, jedoch ihrer chemischen Nichtübereinstimmung und ihrer krystallographisch verschiedenen Symmetrie wegen als für sich bestehende feste, wohl definirte Verbindungen betrachtet. Nur wenige Forscher stehen noch auf diesem Standpunkt. Die überwiegende Mehrzahl der Mineralogen bekennt sich offen oder stillschweigend unbedingt zu der Gefolgschaft des genialen Wiener Forschers, namentlich nachdem ein geistvoller, der Wissenschaft leider aber viel zu früh entrissener Schüler desselben, Max Schuster [2]), auf anderem Wege die Ansichten des Meisters ausbaute und ihnen zum glänzenden Siege verhalf.

Die „Feldspathfrage" ist eine der wichtigsten in der Krystallchemie und ihr Studium gehört mit zu den folgenreichsten für die Klärung der Ansichten auf diesem Gebiete. Sie verdient daher auch hier eine Besprechung, zumal sie mehr als irgend eine andere Gruppe geeignet ist, ein Beispiel für jene Mischungen abzugeben, welche hier, abweichend von den sonst bestehenden Anschauungen, mit dem Namen morphotroper Mischungen (vergl. S. 167) bezeichnet werden.

Die Besprechung der Feldspathgruppe wird der Mühe entheben, auch andere Gruppen, in welchen ganz ähnliche Verhältnisse herrschen, zu behandeln und Analogieschlüsse gestatten, was um so mehr berechtigt ist, als an einem Beispiel erkannte Gesetzmässigkeiten niemals isolirt dastehen, sondern, wie a priori angenommen werden darf, eine ausgedehntere Gültigkeit besitzen müssen.

Schon im Jahre 1850 hatte Herr C. Rammelsberg [3]) entgegen den herrschenden Ansichten, welche den monoklinen Orthoklas und die triklinen Minerale Albit, Oligoklas, Labradorit und Anorthit als wohl individualisirte Verbindungen betrachten liessen, geäussert, dass sie zusammen gehören, „denn ein und derselbe Typus der geometrischen Form, kaum mehr differirend, als es bei isomorphen Körpern gewöhnlich ist, grosse Aehnlichkeit in ihrem ganzen physikalischen Verhalten vereinigt alle die Substanzen, welche wir im Allgemeinen Feldspath nennen, und es war fast nur der Chemiker, der eine Trennung derselben für noth-

[1]) Die Feldspathgruppe. Wien. Akad. Sitzungsber. 1864, **50**, Abth. 1, 566 ff. — [2]) Ibid. 1879, **80**, Abth. 1, 192; Tschermak's Miner. u. petrogr. Mitth. 1880, **3**, 117; ibid. 1882, **5**, 189. Vergl. auch Er. Mallard, Bull. soc. min. de Fr. 1881, **4**, 96. — [3]) Pogg. Ann. 1850, **80**, 450.

wendig erachtete, als er fand, dass die einzelnen Glieder: Orthoklas und Albit, Oligoklas, Labrador und Anorthit, nicht etwa durch Vertretung einzelner Bestandtheile als isomorphe betrachtet werden dürfen, sondern eine stöchiometrisch verschiedene Zusammensetzung haben, insofern die Aequivalente . . . der Kieselsäure in dem Verhältniss von 12 : 9 : 6 : 4 sich ändern". Der citirte Forscher ist, wie ersichtlich, geneigt, die Feldspathe als einer isomorphen Gruppe gehörend anzusehen, trotz ihrer nicht durchgängig gleichen Symmetrie und trotz ihrer entschieden auf einen gleichen chemischen Typus nicht zurückführbaren Zusammensetzung. Im Verlauf seiner Arbeit [1]) hebt er diese Ansicht noch ausdrücklicher hervor: „Die am Turmalin gemachte Erfahrung, dass Silicate verschiedenen Sättigungsgrades, in verschiedenen Verhältnissen verbunden isomorph sind, d. h. gleiche oder doch fast gleiche Formen haben, scheint sich bei den wichtigsten und verbreitetsten Mineralien, dem Feldspath und Glimmer, zu wiederholen." Sartorius von Waltershausen [2]) hat ohne Rücksicht auf Herrn Rammelsberg's Ansichten, eigene Betrachtungen und Berechnungen angestellt, welche darin gipfeln, dass er sämmtliche triklinen Feldspathe als isomorphe Mischungen von zwei Endgliedern, dem Anorthit und dem Krablit, ansieht. Sowohl diese Endglieder, als auch naturgemäss die Mischungen entsprechen im Sauerstoffverhältniss der Monoxyde, Sesquioxyde und der Kieselsäure dem gemeinsamen Ausdruck $1:3:x$, wobei x zwischen 4 (Anorthit) und 24 (Krablit) schwankt und beim Albit die Grösse 12 erreicht. Den beiden Endgliedern würden unter Zugrundelegung der gegenwärtig gebräuchlichen Atomgewichte die Ausdrücke



$(Na_2, Ca)\,Al_2\,Si_2\,O_8$, Anorthit

und



$(Na_2, Ca)\,Al_2\,Si_{12}\,O_{30}$, Krablit

zukommen. Die letztere Verbindung wird übrigens nicht mehr anerkannt, ebenso wenig von Waltershausen's Annahme, dass alle triklinen Feldspathe K, Na, Ca, Mg, sowie neben Al auch Fe als Sesquioxyd enthalten. Sein Albit z. B. ist ebenso ein Natronkalk-Feldspath wie sein Anorthit! Die isomorphen Mischungen sind nach von Waltershausen aus abwechselnden Lamellen „gleichsam aus Steinen von Anorthit und Krablit oder aus Anorthit und Albit erbaut, von denen bald die einen, bald die anderen der Zahl nach vorherrschen". Diese „Art des Isomorphismus" nennt er „Gruppenisomorphismus, da nicht einzelne Atome, sondern Gruppen von Atomen einander zu vertreten im Stande sind", u. s. w. [3]).

Nach diesen „Bemühungen der Forscher, welche eine Vereinfachung (in der Auffassung der Feldspathe) auf chemischer Basis anstrebten" [4]), erschien die eingangs genannte, epochemachende Arbeit des Herrn G. Tschermak und stellte durch Beobachtung fest, dass alle triklinen Feldspathe nur Mischungen von Albit und Anorthit seien, Mischungen

---

[1]) Pogg. Ann. 1850, **81**, 40; vergl. auch ibid. 1870, **139**, 392. — [2]) „Ueber die vulkanischen Gesteine in Sicilien und Island und ihre submarine Umbildung." Göttingen 1853, S. 16 bis 104. — [3]) l. c. S. 102. — [4]) Tschermak, „Die Feldspathgruppe", l. c. S. 567.

in allen möglichen Verhältnissen und eine continuirliche Reihe bildend, wenn auch im Allgemeinen zurückführbar auf mehr oder weniger einfache Molekelrelationen, unter deren Zugrundelegung sowohl die Zusammensetzung, als auch die Winkelwerthe und das specifische Gewicht jeder Mischung mit Hülfe einfacher Interpolationen unter Berücksichtigung des Molekularvolums berechnet werden konnten [1]). Eine Methode zur Berechnung der Analysenresultate der Plagioklase auf die Anzahl in ihnen enthaltener Molekel Albit (Ab) und Anorthit (An) gab bald darauf Herr Bunsen [2]). Nach Herrn Tschermak's Ansicht vertreten sich gewisse Elemente isomorph nicht in allen ihren analogen Verbindungen; in manchen selbst anscheinend abweichend zusammengesetzten spielen sie eine gleiche Rolle. Daher nahm er auch an, dass


Albit, $Na\,Al\,Si\,Si_2\,O_8$

und


Anorthit, $Ca\,Al\,Al\,Si_2\,O_8$

isomorph seien.

Ausserdem stellte Herr Tschermak fest, dass der Na-Gehalt der Orthoklase durch Verwachsungen mit Albit hervorgerufen wird. Ebenso suchte er den K-Gehalt mancher Plagioklase aus Einwachsungen des Orthoklases zu erklären, da derselbe als einem anderen Krystallsystem angehörend mit den triklinen Feldspathen isomorphe Mischungen nicht eingehen könne. Die sehr geringen Mengen Kalium in den Kalknatronfeldspathen machten indessen den Nachweis der Einwachsungen des Orthoklases, wie dies in der Albit-Orthoklasreihe (sog. Perthit) gelang, nicht möglich.

Wie sehr sich auch die Rechnung in allen Stücken mit der Beobachtung in Uebereinstimmung zeigte und wie einfach sich dadurch die Feldspathfrage löste, blieb die Theorie des Herrn Tschermak nicht unangefochten. Namentlich war es Herr A. Streng, welcher abweichende Anschauungen kund gab und bei Anerkennung der Plagioklase als Mischungen sie in anderer Weise deuten wollte. Er versuchte hierfür die schon zu jener Zeit längst der Vergessenheit anheim zu fallen verdienende Lehre Th. Scheerer's vom polymeren Isomorphismus heranzuziehen und derselben zu neuer Bedeutung zu verhelfen. Nicht Albit und Anorthit betrachtete er als sich mischende Körper, sondern nahm polymer isomorphe Substitutionen nach dem Princip der Aequivalenz an: Ca durch Na_2, $\overset{II}{R}\,\overset{III}{Al_2}$ durch $\overset{IV}{Si_2}$, folglich auch $Ca_2\,Al_2$ durch $Na_2\,Si_2$, $Ca_3\,Al_2$ durch $Na_4\,Si_2$, $Ca_{3/2}\,Al_2$ durch $Na\,Si_2$ u. s. w. Die auf dieser Grundlage angestellten Berechnungen lieferten für die Tschermak'sche Theorie kein günstiges Ergebniss, weil dabei die gegenseitige Abhängigkeit der relativen Atomanzahl jedes der Elemente nicht genügend berücksichtigt wurde. Herr

---

[1]) Die in Anwendung kommenden Formeln sind: für das specifische Gewicht der Mischung: $S = \frac{n\,Ab + o\,An}{n\,V + o\,V'}$ und für die Winkelwerthe derselben: $W = \frac{w\,n\,V + w'\,o\,V'}{n\,V + o\,V'}$. Die Bezeichnungen n, o sind die Verhältnisszahlen der Mischung, w und w' die correspondirenden Winkel und V, V' die Molekularvolume der beiden Endglieder. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 1868. Suppl. **6**, 188.

Rammelsberg, welcher sich von vornherein[1]) der neuen Theorie anschloss, ist für dieselbe dann auch gegen die Ausstellungen des Herrn Streng aufgetreten[2]) und hat damit wohl endgültig alle vom chemischen Standpunkte aus erhobenen Bedenken beseitigt, zumal ihr auch von einem anderen höchst angesehenen Chemiker, Herrn Bunsen, aufrichtige Anerkennung gezollt wurde. Denn diejenigen Einwände, welche G. vom Rath[3]) vom chemischen Standpunkte aus geltend zu machen versuchte, indem er einen natriumfreien Labrador gefunden zu haben glaubte, brachen mit der Erneuerung der Analyse zusammen[4]). Aber auch vom geometrischen Gesichtspunkte aus machte derselbe Forscher Opposition gegen die neue Theorie, indem er erstens die grössere Annäherung der Winkelwerthe eines von ihm untersuchten vesuvischen Oligoklas zum Anorthit, als zum Albit hervorhob, „wenn überhaupt von einer Beziehung der fundamental verschiedenen Systeme des Albits und Anorthits die Rede sein kann“[5]); dann aber betonte er die widersinnige Neigung der Fläche P (001) an den Krystallen der beiden von der Theorie als Endglieder der Plagioklasreihe angesehenen Verbindungen und sah beide Umstände als gegen die isomorphe Mischbarkeit, ja gegen die Isomorphie von Albit und Anorthit überhaupt sprechend an. „Ueberhaupt“, sagt vom Rath, „ist nicht recht einzusehen, wie man sich eine Vermittelung der Formen des Anorthits und Albits denken solle. Zwischen den beiden widersinnig geneigten P-Flächen würde die monokline Stellung des P beim Orthoklas zu setzen sein“, und fügt hinzu „und jedenfalls dieser letztere dem Albit in seiner Form näher verwandt erscheinen, als der Albit dem Oligoklas oder Anorthit“. Die „widersinnige Neigung“ und mit ihr die nach vom Rath „fundamentale Verschiedenheit“ lässt sich, wie Herr Tschermak richtig hervorhob, durch Drehung um die in der Fläche (100) liegende Normale zur Verticalaxe[6]) aufheben; und es bieten dann die Plagioklase vergleichbare Winkel, welche, wenn sie auch für γ diesseits und jenseits des übrigens principiell durchaus unwesentlichen Werthes von 90^0 liegen, keine grössere Differenzen darbieten, als irgend welche andere für isomorph geltende Körper, nämlich beiläufig 3^0. Leider dauerte die Polemik dennoch weiter[7]), bis sie schliesslich mit einem ihm für immer zur Ehre gereichenden Geständniss G. vom Rath's endete[8]), dass ihn fortgesetzte Untersuchungen „zu der Ueberzeugung geführt haben, dass die Tschermak'sche Theorie der chemischen Constitution der Kalknatronfeldspathe in der Natur begründet ist“. Allmählich scheinen

---

[1]) Pogg. Ann. 1865, **126**, 39 bis 56. „Die Ansicht Sartorius' ist principiell von derjenigen Tschermak's verschieden; letztere lässt sich durch die Thatsachen prüfen und diese Prüfung ist zu ihren Gunsten ausgefallen. Jene aber ist eine blosse Hypothese . . . Tschermak dagegen zeigt, dass die Zusammensetzung aller Zwischenglieder von dem Verhältniss des Natrons zum Kalk abhängt. Auch Hermann hat ähnliche hypothetische Ansichten aufgestellt . . . Erst Tschermak hat das Verdienst, die factische Abhängigkeit des Säuregehaltes von dem Verhältniss der beiden Basen hervorgehoben zu haben“; l. c. S. 52. — [2]) Zeitschr. d. geol. Ges. 1866, **18**, 200 bis 231. — [3]) Pogg. Ann. 1869, **136**, 424. — [4]) Tschermak, Wien. Akad. Sitzungsb. 1869, **60**, Abth. 1, 145 und erweitert in Pogg. Ann. 1869, **138**, 162. G. vom Rath, Pogg. Ann. 1869, **138**, 171. Tschermak, Wien. Akad. Sitzungsb. 1869, **60**, Abth. 1, 921. — [5]) Pogg. Ann. 1869, **138**, 483. — [6]) Wien. Akad. Sitzungsb. 1869, **60**, Abth. 1, 915 und auszugsweise Pogg. Ann. 1871, Erg.-Bd. **5**, 174. — [7]) Pogg. Ann. 1871, Erg.-Bd. **5**, 432 (vom Rath); ibid. 1871, **143**, 461. — [8]) Ibid. 1872, **144**, 219.

die geometrischen Bedenken bei ihm ebenfalls erschüttert worden zu sein, in Folge der Untersuchungen von Herrn P. Groth über die Beziehungen der Winkelwerthe der Mischungen zu denjenigen der Componenten. Inzwischen hatte auch Herr Streng [1]) einige seiner Annahmen aufgegeben, namentlich die Vertretung von Na_2 und Ca auch in den Endgliedern der Plagioklasreihe. So stand endlich nach achtjährigen Angriffen und einer tapferen Vertheidigung von Seiten ihres Schöpfers die Tschermak'sche Theorie siegreich da und nur noch wenige Forscher hielten es für ihre Pflicht, schmollend in der Opposition zu verbleiben.

Während Herr Tschermak durch seine Untersuchungen die geometrischen und chemischen Eigenschaften der Feldspathe und von den physikalischen das specifische Gewicht in das Bereich seiner Untersuchungen zog und die Continuität derselben in den Plagioklasen nachwies, war es Max Schuster vorbehalten, in seiner berühmten Arbeit „Ueber die optische Orientirung der Plagioklase“ [2]) in eine andere Klasse physikalischer Erscheinungen Klarheit zu bringen. Durch umfassende, mit staunenswerther Sorgfalt durchgeführte Beobachtungen gelangte er zum Ergebniss „dass die Kalknatronfeldspathe auch in optischer Beziehung eine analoge Reihe bilden, wie nach allen ihren übrigen Eigenschaften, und dass jedem bestimmten Mischungsverhältnisse der Grenzglieder auch ein bestimmtes optisches Verhalten zu entsprechen scheint, welches demgemäss bald mehr an den Albit, bald mehr an den Anorthit erinnert“ (l. c. S. 237). Er construirte auf Grund seiner Beobachtungen eine empirische Curve der Auslöschungsschiefen auf *P* (001) und *M* (010) gegen die Kante *PM* und zeigte, dass ihr Verlauf ein regelmässiger, von der chemischen Beschaffenheit der Mischung abhängiger sei. Ebenso stellte er den Weg fest, welchen die Mittellinien $\mathfrak{c}$ und $\mathfrak{a}$ des Albits durchlaufen müssen, um durch die Lagen bei allen intermediären Gliedern der Reihe hindurch zu derjenigen Richtung zu gelangen, welche sie beim Anorthit einnehmen. Hierzu dienten ihm Beobachtungen an Platten nach *P* und *M* in convergentem polarisirtem Licht. — „Damit die optische Orientirung des Albites in diejenige des Anorthites übergehe, muss nicht allein $\mathfrak{c}$ des Albites in der Zone *PM* nach aufwärts wandern, bis sie mit $\mathfrak{c}$ des Anorthites zusammenfällt, sondern auch gleichzeitig die Axenebene um dieselbe Mittellinie eine derartige Drehung ausführen, dass auch $\mathfrak{a}$ des Albites in jene Position geräth, welche $\mathfrak{a}$ des Anorthites inne hat. Dieses Wandern der beiden Mittellinien, wenn man vom Albit zum Anorthit fortschreitet, findet wirklich statt“ (l. c. S. 245; vergl. Fig. 7 a. f. S).

Die Tabelle der Auslöschungsschiefen auf *P* und *M*, welche Schuster zunächst gab, wurde in Folge einer eingehenden theoretischen Untersuchung des Herrn Mallard [3]) etwas modificirt und veranlasste Schuster zur Durchführung einer neuen Berechnung [4]). Die

[1]) N. Jahrb. f. Min. 1871, 598 bis 616 und 715 bis 731. — [2]) Tschermak's Min. u. petrogr. Mitth. 1880, 3, 117 bis 284. Einen Auszug dieser seiner umfangreichen, umfassendes Material enthaltenden Arbeit gab der Verfasser vorher in Wien. Akad. Sitzungsber. 1879, 80, Abth. 1, 192. In der erstgenannten Arbeit findet sich auch eine „historische Uebersicht“, in welcher die Litteratur über die Feldspathe eingehend und kritisch besprochen ist. Vergl. auch das vorzügliche Referat des Herrn Bücking in Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 419. — [3]) Bull. soc. minér. de Fr. 1881, 4, 96. — [4]) Tschermak's Min. u. petrogr. Mitth. 1882, 5, 189.

Resultate dieser letzteren sind in nebenstehender Tabelle wiedergegeben, in welcher die Werthe unter *Ap* und *Am* die durch Rechnung erhaltenen Auslöschungswinkel auf $P(001)$ bezw. auf $M(010)$ und unter *Ap'* und *Am'* die entsprechenden beobachteten Werthe bedeuten. Zur Erläuterung dessen, was unter einem + bezw. — Winkel gemeint ist, möge die Copie einer von Schuster gegebenen Figur (Fig. 8) dienen.

Fig. 7.

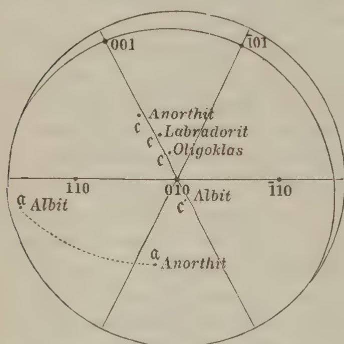
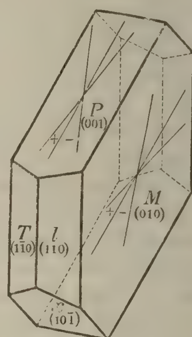


Fig. 8.



Zu der beistehenden Tabelle sei noch bemerkt, dass *Ap* und *Am* für Albit zur Zeit, als sie berechnet wurden, durch keine Beobachtungen an einem durchaus reinen Albit unterstützt werden konnten. Erst später lernten Baerwald[1]) und Schuster[2]) in dem Albit vom Kasbék in der Kaukasuskette das Mineral in seiner reinsten Varietät kennen und bestimmte der letztgenannte Forscher an demselben $Ap_1 = + 4^0 12'$ und $Am_1 = 18^0 44'$, in vorzüglicher Uebereinstimmung mit den theoretischen Werthen.

Mit dem Nachweis auch der optischen Continuität in der Plagioklasreihe fiel endgültig der Begriff der früheren Species Oligoklas, Andesin, Labrador, Bytownit, wenn es sich auch nicht leugnen lässt, dass die Mehrzahl der genauer untersuchten Plagioklase allem Anscheine nach eine Neigung besitzen, sich gewissen Mischungsverhältnissen zu nähern, die sich gewissermaassen als molekulare Gleichgewichtscentren betrachten lassen, um welche sich Mischungen gruppiren, ohne diese Lage nothwendigerweise erreichen zu brauchen. — Behält man indessen die alten Namen, so bekommen dieselben nach der gegenwärtigen Auffassung eine andere Bedeutung und lassen sich für gewisse Mischungsintervalle zwischen Albit und Anorthit verwenden. Nach Schuster bedeutet z. B.:

Oligoklasalbit:	die Mischung	$Ab_6 An_1$,		
Oligoklas:	das Intervall	$Ab_5 An_1$	bis	$Ab_2 An_1$,
Andesin:	„ „	$Ab_3 An_2$	„	$Ab_4 An_3$,
Labradorit:	„ „	$Ab_1 An_1$	„	$Ab_1 An_2$,
Bytownit:	„ „	$Ab_1 An_3$	„	$Ab_1 An_6$.

1) Zeitschr. f. Kryst. 1884, **8**, 48. — 2) Tschermak's Min. u. petrogr. Mitth. 1886, **7**, 373.

Mischungsformel	Molekular-Procent Anorthit	Ap	Ap_1	Fundort	Am_1	Am
Ab	0,00	+ 4° 30′	+ 3° 40′ bis + 3° 54′	Schmirn, Fusch	+ 17° 35′ bis + 17° 54′	+ 19° 0′
$Ab_{12}An_1$	7,69	+ 3° 38′	—	—	—	+ 15° 35′
Ab_8An_1	11,11	+ 3° 12′	—	—	—	+ 13° 49′
Ab_6An_1	14,28	+ 2° 45′	+ 2° 3′ bis + 2° 37′	Sobboth, Wilmington	+ 11° 13′ bis + 11° 36′	+ 11° 59′
Ab_5An_1	16,66	+ 2° 25′	—	—	—	+ 10° 34′
Ab_4An_1	20,00	+ 1° 55′	+ 2° 5′	Ytterby, Arendal	+ 7° 0′ bis + 9° 6′	+ 8° 17′
Ab_3An_1	25,00	+ 1° 4′	+ 1° 10′	Tvedestrand	+ 3° 54′	+ 4° 36′
Ab_2An_1	33,33	— 0° 35′	—	—	—	— 2° 15′
Ab_3An_2	40,00	— 2° 12′	— 2° 19′	St. Raphael	— 3° 36′ bis — 8° 0′	— 7° 58′
Ab_4An_3	42,35	— 2° 58′	—	—	—	— 10° 26′
Ab_1An_1	50,00	— 5° 10′	— 5° 12′ bis — 5° 24′	Labrador	— 17° 28′ bis — 21° 23′	— 16°
Ab_5An_6	54,55	— 6° 50′	— 6° 42′ bis — 6° 54′	Kámennoi-Brod	— 20° 3′	— 19° 12′
Ab_3An_4	57,15	— 7° 53′	—	—	—	— 20° 52′
Ab_1An_2	66,66	— 12° 28′	—	—	—	— 26°
Ab_1An_3	75,00	— 17° 40′	— 14° 30′ bis — 20° 0′	Närödal	— 28° 0′ bis — 32° 0′	— 29° 28′
Ab_1An_4	80,00	— 21° 5′	—	—	—	— 31° 10′
Ab_1An_5	83,33	— 23° 37′	—	—	—	— 32° 10′
Ab_1An_6	85,71	— 27° 33′	—	—	—	— 33° 29′
Ab_1An_8	88,88	— 28° 4′	—	—	—	— 33° 40′
Ab_1An_{11}	91,83	— 30° 23′	—	—	—	— 34° 19′
An	100,00	— 37°	— 36° 0′ bis — 42° 0′	Somma, Pesmeda	— 37° 0′ bis — 43° 0′	— 36°

Dass indessen diese Eintheilung eine mehr oder weniger willkürliche ist, liegt auf der Hand, ebenso dass man noch viel mehr Reihen unterscheiden könnte.

Schon von Herrn Tschermak (S. 277) wurde auf die Gegenwart des Kaliums in plagioklastischen Feldspathen hingewiesen. Dieselbe ist seither in vielen Fällen bestätigt worden. Während aber der genannte Forscher diese Thatsache durch Verwachsung mit Adular zu erklären suchte, „da die Verbindung $K_2 Al_2 Si_6 O_{16}$ bisher noch nicht in der triklinen Form des Albites beobachtet worden ist“ [1]), bedürfen wir dieses Ausweges nicht mehr, da inzwischen Herr Des Cloizeaux [2]) einen solchen triklinen Kalifeldspath, den Mikroklin, entdeckt hat. Die Aufgabe, die physikalischen Eigenschaften der Mischungen aus drei Componenten abzuleiten, stellt sich natürlich schwieriger heraus, denn es handelt sich nicht mehr um eine Curve, sondern um eine Fläche [3]).

Wenn nach dem Vorstehenden nicht gezweifelt werden darf, dass in der Feldspathgruppe und speciell in den Plagioklasen eine der schönsten und typischsten Mischungsreihen, die unter den Mineralen gefunden werden können, vorliegt, so entsteht doch die Frage, ob auch alle reinen Glieder der Reihe und ihre Mischungen als „isomorphe“ betrachtet werden dürfen. Herr Retgers ist zwar der Ansicht, dass „zwei Substanzen nur dann wirklich isomorph sind, wenn die physikalischen Eigenschaften ihrer Mischkrystalle continuirliche Functionen ihrer chemischen Zusammensetzung bilden“ [4]), ja er giebt diese Definition im Anschluss an die Besprechung der Plagioklase. Es ist indessen vielleicht gestattet, wohl eine Continuität in den Eigenschaften der Mischungen als nothwendige Bedingung für isomorphe Körper anzusehen, jedoch nicht umgekehrt auf Grund der Continuität auf Vorhandensein von Isomorphie zu schliessen. Verlangt man von isomorphen Körpern ausser der Mischbarkeit in unbeschränkten Verhältnissen und der Continuität der physikalischen Eigenschaften in der Mischungsreihe noch Analogie in der chemischen Zusammensetzung, so sind die Feldspathe, mit Ausnahme der chemisch gleich beschaffenen Glieder Mikroklin und Albit, eben keine isomorphen Körper, sondern solche, die im Verhältniss der Morphotropie zu einander stehen, versehen mit derjenigen morphologischen Eigenschaft, welche Herr Brögger treffend als Persistenz des Krystalltypus bezeichnet. — Man muss doch principiell unterscheiden zwischen analoger und nicht analoger Zusammensetzung, und mag man die Formeln des Albits und Anorthits noch so sehr auf einander „zurückführen“, abweichend bleiben sie trotzdem. Es sind Körper von gleichem krystallographischen, keinesfalls aber gleichem chemischen Typus. Sie können daher, sofern sie nicht nach beiden Richtungen hin analog sind, nicht mit solchen Substanzen in eine Klasse geworfen werden, welche jenen Bedingungen durchaus genügen. Ebenso wenig können andererseits Verbindungen als isomorph gelten, welche zwar durchaus demselben chemischen

---

[1]) Pogg. Ann. 1869, **138**, 164. — [2]) Ann. chim. phys. 1876 [5], **9**, 433. — [3]) Einer mündlichen Mittheilung des Herrn J. W. Retgers zufolge, hat derselbe sich mit diesem Problem beschäftigt und es gelöst. Es ist zu hoffen, dass der ausgezeichnete und scharfsinnige Haager Forscher die Ergebnisse seiner Untersuchung den Fachgenossen nicht vorenthalten wird. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **3**, 552.

Typus angehören, aber bei denen die sich entsprechenden Stellen von Elementen eingenommen werden, die in ihrer chemischen Function selbst bei ihrer Gleichwerthigkeit verschieden sind, wie z. B. Na und K, Ca und Mg u. s. w. Herrn Retgers muss hier entschieden Recht gegeben werden, wenn er z. B. Calcit ($CaCO_3$) gegenüber Siderit ($FeCO_3$), Magnesit ($MgCO_3$) u. s. w. als morphotrop ansieht [1]). Freilich liefern diese analog zusammengesetzten Verbindungen nach dem genannten Forscher keine Mischkrystalle, wohl aber die ungleich zusammengesetzten Feldspathe. Die einen wie die anderen haben daher wohl Aehnlichkeiten mit normalen isomorphen Körpern, zugleich aber weichen sie von ihnen so weit ab, dass eine Vereinigung mit denselben unstatthaft erscheinen muss. Leider muss vorläufig Alles, was zu der wohl charakterisirten Isomorphie nicht passt, und möge es das heterogenste Zeug sein, aus Ermangelung genügend scharfer Charakterisirung in eine gemeinsame Rumpelkammer unter die Rubrik „Morphotropie" untergebracht werden, bis es gelingt, darin zu sortiren und Ordnung zu schaffen.

Uebrigens was die Auffassung der Feldspathe als morphotrope Körper und ihrer Mischungen als „morphotrope Mischungen" betrifft, so wird sie hier nicht zum ersten Male zum Ausdruck gebracht: Herrn W. C. Brögger gebührt in dieser Beziehung das Vorrecht [2]). Später hat derselbe auch über andere Mineralgruppen [3]) ähnliche Ansichten geäussert, ebenso, und zwar unabhängig von ihm, Herr Hintze, welcher vom Standpunkte der Morphotropie die Gruppe der Pyroxene und andere Minerale behandelte [4]). Endlich, und wiederum unabhängig von den beiden oben genannten Forschern, spricht sich auch Herr Tschermak bereits in der ersten Auflage seines ausgezeichneten Lehrbuches in demselben Sinne aus, indem er auf den verschiedenen Grad und die verschiedene Intensität der formändernden Kraft hinweist, welche verschiedenen Elementen beim Eintritt in eine und dieselbe Grundverbindung innewohnt [5]).

Als morphotrope Mischungen lassen sich auch auffassen die Minerale der Skapolithgruppe mit den Endgliedern Meionit $Ca_4Al_6Si_6O_{25}$ und Marialith $Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$ [6]), der Amphibolgruppe mit den Endgliedern Aktinolith $(Mg, Fe)_3CaSi_4O_{12}$ und Syntagmatit $\overset{II}{R}_3\overset{III}{R}_2Si_3O_{12}$ [7]), der Pryoxengruppe, der Glimmergruppe u. s. w. und von den Zeolithen die Gruppen des Natroliths, des Desmins, des Chabasits. Die Sache liegt aber fast bei allen diesen Gruppen insofern ungünstiger als bei derjenigen des Feldspaths, als die Endglieder, welche dort nicht nur bekannt, sondern auch genau untersucht sind, hier nicht überall entdeckt sind und ihre Existenz daher meist auf ungenügend begründeter Annahme beruht [8]).

---

[1]) N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 157. — [2]) Die silurischen Etagen 2 und 3 im Kristianiagebiet etc. Kristiania 1882, S. 203 und ausführlicher in Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 498. — [3]) Im Vorwort und an vielen Stellen des zweiten Theiles des umfassenden Werkes „Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge etc.", welches den Band **16** der Zeitschr. f. Kryst. bildet. — [4]) Habilitations-Vorlesung, 5. August 1884 zu Bonn. Verh. nat. hist. Ver. Bonn 1884, **41**, 261. — [5]) Lehrb. d. Min. Wien 1884, 248. — [6]) Tschermak, Wien. Akad. Sitzungsb. 1883, **88**, Abth. 1, 1142. — [7]) Scharizer, N. Jahrb. f. Min. 1884, **2**, 143. — [8]) Nicht mit Unrecht hat Herr Rammelsberg gegen die Verallgemeinerung eines genau studirten Falles Protest erhoben (N. Jahrb. f. Min. 1884, **2**, 67), wenn es sich

Dass morphotrope Mischungen auch bei künstlich dargestellten Verbindungen vorkommen, lehren mehrere Beispiele. Vor allen anderen sind hier die wichtigen Untersuchungen des Herrn O. Lehmann[1]) zu erwähnen, welcher directe Versuche über die Mischbarkeit einiger Derivate des Succinylobernsteinsäureesters anstellte. Schon der Darsteller derselben, Herr F. Herrmann[2]), hatte auf ihre eigenthümliche Mischbarkeit aufmerksam gemacht, doch vermochten die goniometrischen Untersuchungen einen Unterschied in den Winkelwerthen der Krystalle der reinen Verbindungen und ihrer Mischungen nicht nachzuweisen und nur Herrn Lehmann gelang es mit Hülfe seiner feinen mikroskopischen Methode, die Richtigkeit der Ansicht des Herrn Herrmann unwiderleglich zu bestätigen. Er studirte ausserdem noch weitere von den Herren Herrmann und Hantzsch[3]) dargestellte Verbindungen, sowie ihre Mischkrystalle. Im Anschluss daran untersuchte Herr Muthmann[4]) noch einige Abkömmlinge desselben Esters, von denen zwei ebenfalls Mischkrystalle lieferten. Die in Betracht kommenden Körper nebst ihren heteromorphen Modificationen sind folgende:

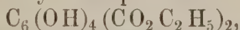
Chinondihydroparadicarbonsäureester = p-Dioxyterephtalsäureester (C)

$C_6 H_4 O_2 (CO_2 C_2 H_5)_2$,
a) rhombisch, grün, stabil; b) triklin, farblos; c) triklin, grün; b und c ähnlich im Habitus.

Succinylobernsteinsäureester = p-Dioxyhydroterephtalsäureester (S)

$C_6 H_6 O_2 (CO_2 C_2 H_5)_2$,
triklin, grün, ähnlich C b und C c.

Dioxychinonparadicarbonsäureester (D) $C_6 O_2 (OH)_2 (CO_2 C_2 H_5)_2$,
a) monoklin, labil, grün; b) triklin, stabil, grün. D b ähnlich C c und S.

Tetraoxybenzolparadicarbonsäureester = Tetraoxyterephtalsäureester (T)

$C_6 (OH)_4 (CO_2 C_2 H_5)_2$,
triklin, pleochroïtisch, rothgelb und citronengelb.

Diimid des Succinilobernsteinsäureesters (DS) $C_6 H_4 (NH)_2 (CO_2 C_2 H_5)_2$,
hexagonal-trapezoëdrisch-tetartoëdrisch.

p-Diamidoterephtalsäureester (DT) $C_6 H_2 (NH_2)_2 (CO_2 C_2 H_5)_2$,
a) hexagonal-rhomboëdrisch; b) monoklin.

---

auch nicht bestreiten lässt, dass es mehr als unwahrscheinlich wäre, wenn eine einzige Gruppe von Mineralen eine Gesetzmässigkeit darböte, welche ohne Analogie dastünde. — [1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1887, **1**, 15 und 49; Zeitschr. f. Kryst. 1885, **10**, 341; Molekularphysik (1888) **1**, 469. — [2]) Habilitationsschrift, Würzburg 1881; Chem. Ges. Würzb. 15. Bericht (Sommer 1881), S. 9; 16. Bericht (Winter 1881/82), S. 4; Ber. chem. Ges. 1886, **19**, 2229 und 2235. — [3]) Herrmann und Hantzsch, Ber. chem. Ges. 1887, **20**, 2801. — [4]) Zeitschr. f. Kryst. 1889, **15**, 60.

Von Mischkrystallen wurden beobachtet:

C und S: a) rhombisch wie C; b) triklin wie S. In a Minimalgehalt an C ist: 2 C : 1 S; in b Maximalgehalt an C ist: 1 C : 8 S.
D und C: triklin, röthlichgelbgrün, ähnlich D und Cc;
D und S: triklin, grün, ähnlich den reinen Verbindungen;
T und S: triklin wie S (?);
T und C: rhombisch, goldgelb;
T und D: triklin, braun;
DT und DS: a) trapezoëdrisch-tetartoëdrisch; b) rhomboëdrisch.

Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass auch bei morphotropen Mischungen nur die Formen von gleichem oder ähnlichem Typus sich mischen, was namentlich deutlich hervortritt, wenn die eine oder beide Substanzen polymorph sind. Darin ähneln diese Mischungen denjenigen isodimorpher Körper. Ob hier die Mischungen in allen Verhältnissen, also unbeschränkt stattfinden, ist bis auf den Fall von C und S, welche in ihrer Mischungsreihe eine Lücke aufweisen, anscheinend nicht näher geprüft worden. In Betreff der a-Modification von DT + DS bemerkt Herr Muthmann: „Die Molekeln der rhomboëdrisch krystallisirenden Substanz (DTa) vermögen sich also in die tetartoëdrischen Krystalle (DS) einzulagern, ohne dass sie eine wesentliche Aenderung oder Störung in der Krystallform hervorbringen.“ Und bei der b-Modification kommt er zum Schluss: „Wenn Molekeln von dem tetartoëdrisch krystallisirenden Imid in die rhomboëdrischen Krystalle der Amidoverbindung eingelagert sind, so ist in Bezug auf die Endflächen die Symmetrie in bedeutendem Maasse gestört; und zwar geht aus den für die Polkantenwinkel gefundenen Werthen hervor, dass die Molekeln eine Lage zu einander anzunehmen streben, welche der Structur eines monoklinen Krystalles entspricht.“

Auch weitere Beobachtungen über interessante Fälle von Mischbarkeit morphotroper Körper verdanken wir Herrn Muthmann[1]). Dieselben beziehen sich auf Derivate der Terephtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$.

1. Dimethylester,	$C_6H_4(CO_2.CH_3)_2$	rhomb.	0,8428 : 1 : 3,0826	
2. $\Delta^{1,4}$-Dihydrodimethylester,	$C_6H_6(CO_2CH_3)_2$	monokl.	2,7817 : 1 : 1,5478	$\beta = 105^0 46'$
3. $\Delta^{1,3}$- „	„	„	2,2408 : 1 : 3,5907	$\beta = 92^0 47'$

Es entstehen Mischkrystalle zwischen 1 und 2, welche in ihren geometrischen Eigenschaften sich dem letzteren nähern; ebenso zwischen 2 und 3 und zwar in zwei Formen, bald 2, bald 3 nahestehend, während die reinen Körper selbst nur entfernte morphotropische Beziehungen, welche in der Aehnlichkeit der Winkel in der einen oder anderen Zone ihren Ausdruck finden, aufweisen. Mischkrystalle erhielt derselbe Forscher ferner von:

p-Diamidopyromellithsäuretetraäthylester, $C_6(NH_2)_2(CO_2C_2H_5)_4$
monoklin 0,6695 : 1 : 0,6569 $\beta = 118^0 43'$

und

p-Dioxypyromellithsäuretetraäthylester, $C_6(OH)_2(CO_2C_2H_5)_4$
monoklin 2,3875 : 1 : 3,0602 $\beta = 115^0 24'$ (1. Modif.)

und zwar in einer dem zweiten Körper nahezu gleichen Form.

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1890, **17**, 460 und 1891, **19**, 357.

Auffallend ist, dass die sich mischenden Körper kaum merkliche geometrische Analogieen aufweisen. In den von Herrn Lehmann (S. 284) beschriebenen Fällen lässt sich die Erscheinung auf die Polymorphie der einen oder beider Verbindungen zurückführen, doch ist es immerhin bemerkenswerth, dass in manchen Fällen Abkömmlinge solcher in ihren stabilen Formen durchaus nicht vergleichbaren, aber dennoch Mischkrystalle liefernden Körper geometrische Beziehungen aufweisen, welche an Isomorphie grenzen, ja gar anscheinende Identität zeigen. Für den ersten Fall führt Herr Muthmann unter Anderem das Beispiel der beiden in ihren Formen wie ihrem Habitus einander durchaus gleichenden Verbindungen an:

Diacetyl-p-dioxyterephtalsäureester, $C_6H_2(C_2H_3O)_2(CO_2C_2H_5)_2$
monoklin 1,9292 : 1 : 1,2037 $\beta = 108^0\ 59'$

Diacetylsuccinylobernsteinsäureester, $C_6H_4(C_2H_3O)_2(CO_2C_2H_5)_2$
monoklin 1,9771 : 1 : 1,2240 $\beta = 110^0\ 12{,}5'$

Als Beispiel für den zweiten Fall dienen die Baryumsalze der $\varDelta^1$-Tetrahydroterephtalsäure und der drei Dihydroterephtalsäuren $\varDelta^{1,3}$, $\varDelta^{1,4}$ und $\varDelta^{1,5}$, von denen dem ersteren die Formel $C_8H_8O_4Ba \cdot 4H_2O$ (oder $3^1/_2 H_2O$?), den drei letzteren $C_8H_6O_4Ba \cdot 4H_2O$ zukommt. Die Constanten, bezw. vergleichbaren Winkelwerthe sind folgende:

			$011.0\bar{1}1$	$110.1\bar{1}0$	110.011
Ba-Salz der $\varDelta^1$ -Tetrahydrosäure	rhomb.	0,3156:1:0,3487	$38^0 42'$	$35^0\ 2'$	$84^0 16'$
„ „ $\varDelta^{1,3}$-Dihydrosäure	„	0,3170:1:0,3445	$38^0\ 1'$	$35^0 11'$	$84^0 22'$
„ „ $\varDelta^{1,5}$- „	„		$38^0 48'$	$35^0 24'$	$84^0 12'$

Für das Salz $\varDelta^{1,4}$ giebt Herr Muthmann nur die Bemerkung des Herrn Haushofer wieder, dass die Krystalle desselben in der Form mit denjenigen des Salzes $\varDelta^{1\ 5}$ „vollständig übereinstimmen“ [1]).

Aus allen diesen Thatsachen gelangt Herr Muthmann zu dem Ergebniss, es sei wohl möglich, dass (z. B. bei den Dihydroterephtalsäureestern) die chemischen Molekeln zweier Substanzen sich beim Krystallisiren zu verschieden grossen physikalischen Molekeln zusammenfügen und in Folge dessen die Krystalle in ihren Eigenschaften total verschieden sein und keine Beziehungen zu einander zeigen werden; trotzdem sind aber die chemischen Molekeln einander so ähnlich, dass die verschiedenen Substanzen in ihren physikalischen Molekeln einander ersetzen können [2]). Es sei dabei nicht nöthig, dass die einzelnen Körper polymorph sind, dass der eine Körper unter gewissen Bedingungen in einer Form auftreten könne, welche der des zweiten ähnlich ist, und umgekehrt.

---

1) Die Angaben des Herrn Haushofer sind mir im Original nicht zu Gesicht gekommen. Nach den Andeutungen des Herrn Muthmann (Zeitschr. f. Kryst. 1891, **19**, 357) scheinen dieselben in einer chemischen Arbeit des Herrn Herb, über deren Publicationsort weiter nichts angeführt ist, erschienen zu sein. — 2) Diese Hypothese, dass die Mischung innerhalb der physikalischen Molekel stattfindet, rührt von Herrn A. Fock her. Vergl. dessen Einleitung in die chemische Krystallogr. Leipzig 1888, S. 83 bis 91. Eine ähnliche Ansicht sprach auch Herr Lehmann (Zeitschr. f. phys. Chemie 1887, **1**, 18) aus, indem er eine Klasse von „physikalisch morphotropen“ Körpern anzunehmen geneigt ist.

Herr Muthmann schlägt vor, diese Erscheinung mit dem Namen Symmorphismus zu belegen. „Symmorph wären dann solche Substanzen, welche, obwohl sie keine Aehnlichkeit in der Krystallform aufweisen, dennoch Mischkrystalle zu bilden im Stande sind“ (l. c. S. 365).

Beziehungen zwischen Doppelsalzen und ihren Componenten.

Verbindungen nach festen Verhältnissen und Mischungen mit veränderlicher Zusammensetzung unterscheiden sich, wie bekannt, wesentlich dadurch, dass die physikalischen Eigenschaften der ersteren nicht aus denjenigen der Componenten ableitbar sind, während sich die Mischungen durch den additiven Charakter all ihrer physikalischen Eigenschaften auszeichnen. Das specifische Gewicht, der Schmelzpunkt einer Verbindung und ihrer Bestandtheile sind unabhängige Grössen. In gewissen Fällen lassen sich indessen im Doppelsalze Anklänge an die Componenten, ja so weit gehende Aehnlichkeiten erkennen, dass bei manchem Beobachter das Bestreben geweckt wurde, auch die Eigenschaften des Doppelsalzes aus denen seiner Bestandtheile in derselben Weise abzuleiten, wie dies bei Mischkrystallen geschehen kann. Die hauptsächlichsten Analogieen zwischen einem Doppelsalz und seinen Componenten ergeben sich in ihren geometrischen Eigenschaften: es kommen zwischen ihnen vielfach morphotrope Beziehungen zum Vorschein, welche allem Anscheine nach sich um so deutlicher bekunden, je grösser die Neigung der Componenten ist, neben dem Doppelsalze noch Mischungen zu liefern, die ein molekulares Gleichgewicht in einem einfachen oder einem rationalen Verhältniss erstreben.

Herr Retgers hat durch seine Untersuchungen gezeigt (S. 195), dass wahrscheinlich alle isodimorphen Mischungen durch eine Lücke unterbrochene Reihen liefern und dass bei vielen eine bestimmte Stelle der Lücke von einem Doppelsalz eingenommen wird, was namentlich in denjenigen Fällen deutlich hervortritt, bei welchen die Mischbarkeit der Componenten eine sehr beschränkte ist. Derselbe Forscher hat dann auch in mehreren wichtigen Arbeiten [1]) die geometrischen und physikalischen Beziehungen zwischen Doppelsalzen und ihren Componenten zum Gegenstande seiner Studien gemacht und durch eine Reihe von Beispielen sowohl aus dem Bereich der Minerale als auch der Erzeugnisse der Laboratorien illustrirt.

Bei beschränkter Mischbarkeit bilden Doppelsalze: KNO_3 und $AgNO_3$; K_2SO_4 und Na_2SO_4; $CaCO_3$ und $MgCO_3$ bezw. $FeCO_3$; ähnliche Verhältnisse herrschen auch in der Pyroxen-, der Olivin- und der Pyritgruppe und überall lässt sich Isodimorphie annehmen. Die geometrischen Constanten lassen durchweg morphotrope Beziehungen zwischen dem Doppelsalz und wenigstens einer der Componenten erkennen.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **4**, 608; ibid. 1890, **6**, 205 und 227; N. Jahrb. f. Miner. 1891, **1**, 132. Vergl. auch desselben Forschers Gedankenaustausch mit Herrn R. Brauns, ibid. 1892, **1**, 210.

KNO_3 und $AgNO_3$:

I	II	III
KNO_3, rhombisch 0,5910 : 1 : 0,7010	$KAg(NO_3)_2$, monoklin 1,6603 : 1 : 1,4098 $\beta = 97^0\ 47'$ [1])	$AgNO_3$, rhombisch 0,943 : 1 : 1,3697

K_2SO_4 und Na_2SO_4:

I	II	III
K_2SO_4, rhombisch 0,5727 : 1 : 0,7464	$K_3Na(SO_4)_2$, hexagonal 1 : 1,2879	Na_2SO_4, rhombisch 0,4734 : 1 : 0,8005

I und II sind morphotrop, III krystallographisch unabhängig.

Calcitgruppe:

I	II	III
Hexagonal-rhomboëdrisch	Hexagonal-rhomboëdrisch tetartoëdrisch	Hexagonal-rhomboëdrisch
$CaCO_3$, Calcit, nur isomorph mit den labilen rhomboëdrischen Carbonaten von Sr, Ba und Pb, nicht mit denen der Mg-Zn-Gruppe.	$CaMgC_2O_6$, Dolomit $CaFeC_2O_6$ $CaMnC_2O_6$	$MgCO_3$, Magnesit $FeCO_3$, Siderit $MnCO_3$, Rhodochrosit $ZnCO_3$, Smithsonit

Alle drei Gruppen morphotrop.

Pyroxengruppe:

I	II	III
Monoklin $CaSiO_3$, Wollastonit	Monoklin $CaMgSi_2O_6$, Diopsid $CaFeSi_2O_6$, Hedenbergit	Rhombisch $MgSiO_3$, Enstatit $(Mg, Fe)SiO_3$, Hypersthen

II und III sind morphotrop, I ist krystallographisch unabhängig.

[1]) Bei Herrn Friedländer, welcher dieses Doppelsalz zuerst krystallographisch untersuchte (Zeitschr. f. Kryst. 1879, **3**, 215), ist das angegebene Axenverhältniss falsch. Herr Negri (Riv. di miner. 1891, **11**, 51) wies darauf hin und gab die hier wiedergegebenen, auch von mir genau befundenen Werthe. Vergl. Russel and Maskelyne, Proceed. Roy. Soc. 1877, **26**, 357 und auszugsweise im Journ. chem. Soc. 1877, **32**, 843, wo das Doppelsalz zuerst beschrieben worden ist. Die Angabe der geometrischen Constanten ist darin richtig.

Olivingruppe:

I	II	III
Ca_2SiO_4, unbekannt	Rhombisch $CaMgSiO_4$, Monticellit	Rhombisch Mg_2SiO_4, Forsterit $(Mg, Fe)_2SiO_4$, Olivin Fe_2SiO_4, Fayalit

II und III sind morphotrop.

Markasitgruppe:

I	II	III
Rhombisch FeS_2, Markasit	Rhombisch $FeSAs$, Arsenkies $CoSAs$, Glaukodot $NiSAs$, Wolfachit	Rhombisch $FeAs_2$, Löllingit $CoAs_2$, Safflorit $NiAs_2$, Rammelsbergit

I und II sind morphotrop, III krystallographisch unabhängig.

Pyritgruppe:

I	II	III
Regulär-pentagonal FeS_2, Pyrit	Regulär-pentagonal $CoSAs$, Cobaltin $NiSAs$, Gersdorffit $NiSSb$, Ullmannit	Regulär-pentagonal (?) $CoAs_2$, Smaltin $NiAs_2$, Chloantit

Alle drei Gruppen morphotrop.

Noch merklicher als in geometrischer Beziehung weicht das Doppelsalz in seinem physikalischen Verhalten von dem der Componenten ab. So liegt nach Herrn Retgers der Schmelzpunkt von KNO_3 bei 350° C., von $AgNO_3$ bei 198° C. und von $KAg(NO_3)_2$ schon bei 125° C. Aehnlich verhalten sich die angeführten Sulfate: K_2SO_4 sowohl, als auch Na_2SO_4 sind erst bei Weissgluth schmelzbar, während $K_3Na(SO_4)_2$ verhältnissmässig leicht schmilzt. Das specifische Gewicht des Doppelsalzes ist stets höher als dasjenige, welches sich ergeben müsste, wenn es aus den Componenten in gleicher Weise wie eine isomorphe Mischung entstünde, also additiven Ursprungs wäre. Es tritt also beim Doppelsalz eine Contraction der Molekel ein, was sich in einem der sogleich anzuführenden Fälle ganz besonders eclatant äussert, indem das specifische Gewicht des Doppelsalzes höher ist als dasjenige jeder der beiden Componenten. Die nachstehenden Beispiele sind wiederum Herrn Retgers entlehnt und entstammen seinen eigenen Bestimmungen. Die eingeklammerten Werthe sind unter Zugrundelegung der additiven Natur des Salzes berechnet und zeigen mit den beobachteten Werthen eine so weit gehende Differenz,

dass sie schon allein ausgereicht hätte, um eine Vereinigung von Doppelsalzen und Mischkrystallen für unannehmbar zu halten.

KNO_3	2,109		K_2SO_4	2,666	$CaCO_3$	2,712	
$AgNO_3$	4,352		Na_2SO_4	2,673	$MgCO_3$	3,017	
$KAg(NO_3)_2$	3,219	Differenz	$K_3Na(SO_4)_2$	2,695	$CaMg(CO_3)_2$	2,872	Differenz
	(3,116)	+ 0,103				(2,843)	+ 0,029

Herr Brögger[1]) hat neuerdings gemeint, dass das specifische Gewicht eines Doppelsalzes genau oder fast genau dem arithmetischen Mittel der specifischen Gewichte der Componenten entspricht. Er führt an:

		Gefunden	Berechnet	Differenz
Trimerit,	$MnBeSiO_4$	3,474	3,475	— 0,001
Tephroït,	Mn_2SiO_4	3,95		
Phenakit,	Be_2SiO_4	3,00		
Barytocalcit,	$CaBa(CO_3)_2$	3,65	3,63	+ 0,02
Aragonit,	$CaCO_3$	2,94		
Witherit,	$BaCO_3$	4,32		
Dolomit,	$CaMg(CO_3)_2$	2,872	2,864	+ 0,008
Calcit,	$CaCO_3$	2,712		
Magnesit,	$MgCO_3$	3,017		
Glauberit,	$CaNa_2(SO_4)_2$	2,775	2,791	— 0,016
Anhydrit,	$CaSO_4$	2,897		
Thenardit,	Na_2SO_4	2,685		

Schon aus diesen Beispielen ersieht man, dass die von Herrn Brögger angedeutete Gesetzmässigkeit eine Gültigkeit nicht beanspruchen kann und die Uebereinstimmung in dem Falle des Trimerit wohl auf einem Zufall beruhen dürfte. Auch dürfte die Begründung, dass das specifische Gewicht einer Verbindung dem arithmetischen Mittel der specifischen Gewichte der Bestandtheile gleich sein soll, schwer fallen. Wäre eine solche Gesetzmässigkeit vorhanden, so müsste sie ja auch für binäre Verbindungen gelten, deren specifischen Gewichte als arithmethisches Mittel derjenigen der in ihr zusammentretenden Elemente anzusehen jedoch gewiss Niemandem einfallen wird. Bei Doppelsalzen mit genauer bestimmtem specifischem Gewicht trifft denn auch in der That die vermeintliche Abhängigkeit von den specifischen Gewichten der Componenten nicht zu. So ist bei:

	Gefunden	Berechnet	Differenz
$KAg(NO_3)_2$	3,219	3,230	— 0,021
KNO_3	2,109		
$AgNO_3$	4,352		
$K_3Na(SO_4)_2$	2,695	2,668	+ 0,027
K_2SO_4	2,666		
Na_2SO_4	2,673		

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1891, 18, 385, Text und Anmerkung.

An die soeben wiedergegebenen Thatsachen knüpft Herr Retgers folgende gewichtige Bemerkungen:

„Man hat bei all diesen Mineralien es immer als Zufall betrachtet, dass die übrigen Mischungen zwischen jedem der beiden einfachen Salze einerseits und dem Doppelsalz andererseits fehlen und angenommen, dass man später glücklicher sein und die fehlenden Mischungen auffinden werde. Dies ist aber nach meinem Dafürhalten unmöglich, wie sich aus folgender Betrachtung ergiebt. Die Doppelsalzbildung macht die Mischungen so zu sagen zur Unmöglichkeit: die chemische Attraction zwischen beiden Salzen erlaubt nicht, dass sie ruhig neben einander im Krystallgebäude auftreten können; sie vereinigen sich viel eher zu einem neuen chemischen Körper mit abweichenden Eigenschaften. Andererseits ist aber eine Kraft anwesend, welche verursacht, dass Moleküle einer instabilen Modification existiren können zwischen anderen stabilen Molekülen, wie z. B. die instabile rhombische Modification des Eisenvitriols in isomorpher Mischung mit Bittersalzkrystallen, ja sogar dass ein Körper wie $CuSO_4 . 7 H_2O$, der unter gewöhnlichen Umständen nicht vorkommt, in Mischung mit Bittersalz auftreten kann. Es scheint, dass, je weniger der labilen Modification in der Mischung vorhanden ist, um so hartnäckiger sie auftritt, so dass also viele stabile Moleküle ein einziges instabiles zwingen können zu bestehen, obwohl dies, in Freiheit gestellt, sofort auseinander fallen würde. — Diese Kraft ist also der chemischen Anziehungskraft entgegengesetzt und das Gleichgewicht zwischen beiden Kräften verursacht die oft wahrgenommene Erscheinung des isolirten Doppelsalzes zusammen mit geringen Mischungen an beiden Extremen. Links und rechts des Doppelsalzes kommt also eine Lücke vor, die geringer oder grösser sein wird, je nachdem die eine oder die andere der beiden genannten Kräfte überwiegt“ (Zeitschr. phys. Chem. 1890, **6**, 234). Auch betont der genannte Forscher, „dass Calcium und Magnesium chemisch viel zu abweichend sind, um von einer directen Isomorphie ihrer Salze reden zu können“ (N. Jahrb. f. Miner. 1891, **1**, 140) und hebt hervor, dass derselbe „grosse chemische Contrast“, der zwischen Ca und Mg besteht, auch zwischen K, Rb, Cs, Tl, NH_4 einerseits und Na, Ag andererseits, zwischen S und As u. s. w. hervortritt [1]). Diesen Ausführungen des ausgezeichneten Forschers kann man bedingungslos beipflichten. Anders verhält es sich hingegen mit zwei weiteren seiner Ansichten.

Früher [2]) betrachtete er die Mischbarkeit eines Doppelsalzes mit einer seiner Componenten oder gar mit beiden als im Bereich der Mög-

[1]) Vergl. des Verfassers Aeusserungen in N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 156 und 158. In gleicher Weise liess sich auch Herr Mallard (Bull. soc. minér. de Fr. 1886, **9**, 120) aus: „Lorsque les deux substances ne sont qu'imparfaitement isomorphes, le mélange ne se fait qu'en proportions atomiques simples. En d'autres termes, il se produit un sel double. Ce fait est des plus importants, car il établit un rapprochement des plus curieux et des plus intéressants entre l'attraction polaire des molécules isomorphes et l'affinité chimique. Je citerai comme exemple bien connu la dolomie et le pyroxène . . . La même particularité se rencontre presque toujours lorsqu'un sel de magnésie cristallise avec un sel de chaux, à cause de l'isomorphisme imparfait de ces sels. Il ne se rencontre pas pour les mélanges d'un sel de magnésie avec un sel de fer, à cause de l'isomorphisme beaucoup plus parfait des sels de ces deux métaux.“ — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **3**, 553 und 554.

lichkeit liegend, während er jetzt[1]) das Zustandekommen solcher Mischungen leugnet. Er macht den Umstand geltend, dass das Doppelsalz eine andere Symmetrie besitzt als seine Componenten, höchstens mit ihnen morphotrop ist, während die Mischbarkeit nur bei gleicher Gestalt und nahezu[2]) gleichem Volum erfolgen kann. Hiergegen lässt sich einwenden, dass das Doppelsalz nicht nothwendig einer anderen Symmetrie anzugehören braucht, wofür Herr Retgers selbst in der Olivin- und Markasitgruppe Belege beibringt; dass auch morphotrope Mischungen zu Stande kommen; ferner auf die von Herrn M. Weibull zum Verständniss des Wesens der Arsenkiese gegebene Erklärung (vergl. S. 208) hinweisen, nach welcher die wechselnde, aber sich durch Proportionalität gegenüber den geometrischen Constanten kennzeichnende Zusammensetzung auf Mischungen von $FeAsS$ mit FeS_2 bezw. $FeAs_2$ zurückgeführt werden kann[3]).

---

[1]) N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 138, 139, 141, 145, 150 und ibid. 1892, **1**, 212. — [2]) N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 155 und 159 ist das Wort „nahezu" ausgelassen, obwohl es streng genommen dahin gehört. Herr Retgers steht doch selbst auf dem allein richtigen Standpunkte, dass die Molekularvolume isomorpher Körper nicht gleich gross sind, ja dass „uns die Grenzen der Molekularvolumdifferenzen, bei welchen von isomorpher Mischung keine Rede mehr sein kann, bis jetzt noch nicht bekannt sind" (l. c. S. 142). — [3]) Die betreffende Arbeit ist allerdings nach denjenigen des Herrn Retgers, um welche es sich hier handelt, erschienen. Herr Retgers thut mir aber entschieden Unrecht, wenn er, um die Existenz von $FeAsS$ als Doppelsalz und Abwesenheit von Uebergängen zu FeS_2 bezw. $FeAs_2$ zu beweisen, sich wie folgt äussert: „Will man $FeAsS$ wie reine isomorphe Mischung von Markasit und Arseneisen auffassen, so findet man allerlei Anomalieen, wie z. B. die von Arzruni beobachteten starken Abweichungen in den Krystallwinkeln, wie sie bei echt isomorphen Mischungen durchaus nicht auftreten" (Zeitschr. phys. Chem. 1890, **6**, 233), oder an einer anderen Stelle sagt: „Der von Arzruni untersuchte Zusammenhang zwischen Krystallwinkeln und chemischer Zusammensetzung der Glieder der FeS_2-$FeAs_2$-Reihe zeigt, dass das Doppelsalz nicht als Mischung der beiden einfachen Salze betrachtet werden kann, indem die beobachteten Winkel durchaus nicht mit den berechneten übereinstimmen" (N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 152). Diese Aeusserungen wären nur dann richtig, wenn ich von isomorphen Mischungen des Löllingits und des Markasits gesprochen hätte. Ich habe aber nur auf die Proportionalität im geometrischen und chemischen Verhalten innerhalb der Arsenkies-Reihe hingewiesen und gezeigt, dass aus der Zusammensetzung ihrer verschiedenen Glieder sich deren Winkelwerthe in recht befriedigender Uebereinstimmung mit den beobachteten berechnen lassen. Auch habe ich selbst hervorgehoben, dass sich aus den geometrischen Constanten der Arsenkiese die der reinen Endglieder wohl ableiten lassen, dabei aber ganz andere Werthe erzielt werden, als die für Markasit und Löllingit gültigen. Ich bin daher auch die Erklärung des Wesens der Arsenkiese schuldig geblieben. Erst Herr Weibull, welcher im Wesentlichen meine Resultate bestätigte, obwohl er zugleich von mir übersehene und die richtige Auffassung der chemischen Zusammensetzung der Arsenkiese verdunkelnde fremde Einschlüsse entdeckte, hat es versucht, eine Erklärung der Thatsachen zu geben. Freilich müssten bei seiner Annahme von der Stelle aus, wo sich $FeAsS$ befindet, nach rechts und links zwei unabhängige, nicht die Verlängerung von einander bildende, nach $FeAs_2$ und FeS_2 gerichtete Geraden ausgehen, was mit der beobachteten Proportionalität nicht übereinstimmt. Auf eine andere Erklärung machte mich Herr O. Wiener aufmerksam: Es können die Arsenkiese als Mischungen von allerdings hypothetischen, aber ebenfalls rhombischen labilen Modificationen von $FeAs_2$ und FeS_2 aufgefasst werden, deren a-Axen durch Extrapolation aus den entsprechenden Werthen der Arsenkiese folgen und für $FeAs_2$ 0,59441, für FeS_2 0,72464 ergeben würden. Diese Erklärungsweise darf eine um so grössere

Herr Retgers wendet sich ferner[1]) gegen die Annahme, dass zwei Salze nicht nur zu einem, sondern auch zu mehreren Doppelsalzen zusammentreten können: „Die oft gemachten Erklärungen, dass mehrere Doppelsalze (also nach verschiedenen constanten Proportionen) zwischen den reinen Endgliedern existiren können, oder dass sogenannte „Krystallisationscentra“ vorkommen, d. h. einzelne bevorzugte Mischungsverhältnisse, halte ich nicht für richtig, wenigstens sehe ich keinen einzigen stichhaltigen Grund, sie anzunehmen.“ Es wird indessen Niemand leugnen können, dass gerade so, wie sich ein Element mit einem anderen nicht nur auf eine Weise verbindet — wie es z. B. mehrere Oxyde des Mangans, Chloride des Phosphors, Sulfide des Arsens, kurz Verbindungen nach multiplen Proportionen bei Elementen giebt —, auch bei je zwei Salzen Verbindungen nach verschiedenen constanten Proportionen zu Stande kommen können. Eine neue Annahme macht man gewiss nicht gern, wenn nicht Thatsachen, welche anderen Erklärungen widerstreben, dazu drängen. Eine solche Thatsache liegt aber unter Anderem in den sogleich zu besprechenden Alstoniten vor. Weitere Beispiele bieten $MgSiO_3$ und $CaSiO_3$, welche im Verhältniss 1 : 1 den Diopsid, in demjenigen von 3 : 1 den Tremolit liefern; ferner scheinen auch Mg_2SiO_4 und Ca_2SiO_4 nicht nur zu Monticellit im Verhältniss von 1 : 1 zusammenzutreten, sondern auch als eine zweite Verbindung mit der Relation 4 : 1 zu bestehen. In diese Klasse von Körpern gehören höchst wahrscheinlich auch die von Herrn Fock beschriebenen unterschwefelsauren Salze des Ammoniums und der zweiwerthigen Metalle der Magnesium-Reihe, bei welchen neben dem herrschenden Verhältniss $NH_4 : \overset{II}{R} = 9 : 2$ auch noch 5 : 1, 3 : 1 und 2 : 1 vorkommen (vergl. S. 209). Auch wäre es noch zu erklären, warum in den meisten von Herrn Retgers angeführten Doppelsalzen die Componenten zu gleichen Molekeln enthalten sind, bei den Alkali-Doppelsulfaten aber sich die beiden Salze im Verhältniss 3 : 1 verbinden.

Einen sich unseren Anschauungen nicht fügenden Fall bietet uns die Ca-Ba-Reihe:

Calciumcarbonat und Baryumcarbonat, in ihren rhombischen Abänderungen als Aragonit und Witherit einander isomorph, liefern sowohl Mischungen von wechselnder Zusammensetzung, als auch ein Doppelsalz. So ist wenigstens die allgemein verbreitete Vorstellung. Das Doppelsalz, als Mineral unter dem Namen Barytocalcit bekannt, krystallisirt monoklin, also abweichend von seinen rhombischen Componenten, und entspricht in seiner Zusammensetzung unveränderlich der Formel $BaCa(CO_3)_2$, was neuerdings Herr Arthur Becker[2]) durch drei an verschiedenen Exemplaren ausgeführte Analysen bestätigte. Die vermeintlichen isomorphen Mischungen, welche unter dem Gesammtnamen Alstonit zu-

---

Beachtung beanspruchen, als der Fall eines Zusammenkrystallisirens zweier labilen Modificationen nicht isolirt dasteht, sondern in demjenigen der beiden labilen monoklinen Verbindungen $CuSO_4 . 7 H_2O$ und $ZnSO_4 . 7 H_2O$ ein längst bekanntes Gegenstück (vergl. S. 80 u. 203) besitzt. — Jedenfalls besteht eine ganze Anzahl von Arsenkiesen, welche sich um den hypothetischen „Normalarsenkies“ schaaren, ohne mit ihm identisch zu sein; sie zwingen zu der Annahme gesetzmässiger Mischungen, da ja ihre Zusammensetzung und ihre geometrischen Constanten von einander ableitbar sind. — [1]) N. Jahrb. f. Miner. 1891, **1**, 147. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1887, **12**, 222.

sammengefasst werden, sind rhombisch und den beiden Componenten isomorph. Ob die Mischungsreihe lückenlos ist, ist noch nicht erforscht. Durch Herrn Becker wurde indessen festgestellt, dass die Zusammensetzung des Alstonits von Alston Moor (Cumberland) sich durch ein einfaches Molekularverhältniss ausdrücken lässt. Er fand bei zwei Proben die Relation $BaCO_3 : CaCO_3 = 1:1$, in einer dritten $3:4$ und in einer vierten $1:2$. Es wären also Mischungen, welche 50 — 57,14 — 66,66 Molekelprocente $CaCO_3$ enthalten und in zwei Fällen in ihrer Zusammensetzung mit dem Doppelsalze Barytocalcit identisch sind. Ob die Winkelwerthe der verschieden zusammengesetzten Mischungen merklich von einander abweichen, erwähnt der genannte Forscher nicht. Jedenfalls muss die Frage, ob im Alstonit eine Reihe von Mischungen von der Formel $(Ca,Ba)CO_3$ oder mehrere Verbindungen nach festen Verhältnissen vorliegen, vorläufig als eine offene angesehen werden. Bei der ersten Annahme würde der Alstonit mit je 50 Molekelprocenten der beiden Componenten als ein auffallender Grenzfall ohne Analogie zu betrachten sein; bei der zweiten müsste derselbe Alstonit als eine heteromorphe Modification des Barytocalcit aufgefasst werden. Der Ansicht, es lägen im Alstonit Mischungen direct isomorpher Salze vor, widersetzt sich (wie schon auf S. 206 bemerkt wurde) der Umstand, dass hier ein isolirter Fall von solchen Mischungen mit Doppelsalzbildung (Barytocalcit) bestehen würde. Der Annahme aber, dass zwei Verbindungen nicht nur ein Doppelsalz, sondern auch mehrere zu liefern vermögen, steht, wie die vorstehenden Betrachtungen (S. 293) zeigen, principiell nichts entgegen. Ebenso wenig lässt sich gegen die Thatsache einwenden, dass Doppelsalze mit ihren Componenten krystallographische Aehnlichkeiten aufweisen, nachdem namentlich Herr Retgers überzeugend dargethan hat, dass zwischen solchen Körpern nicht selten morphotrope Beziehungen bestehen.

Den Ansichten der Herren Retgers und Mallard würde aber die Annahme von Doppelsalzbildung bei Verbindungen zweier solchen Elemente wie Ca und Ba, welchen es an einem genügenden „chemischen Contrast“ mangelt, widersprechen. Verwürfe man aus diesem Grunde die Auffassung der Alstonite als Doppelsalze, so wäre freilich damit wenig gewonnen, denn der Barytocalcit als unzweifelhaftes Doppelsalz lässt sich, trotz des für die chemische Attraction fehlenden Gegensatzes von Ba und Ca, dadurch nicht beseitigen. — Damit sind übrigens alle Schwierigkeiten für die richtige Auffassung dieser Gruppe noch nicht erschöpft. Wie erklärt es sich, dass der Barytocalcit, wenn auch entfernte, dennoch deutliche Aehnlichkeiten mit dem hexagonal-rhomboëdrisch krystallisirenden Calcit zeigt? In Spaltbarkeit, der Neigung der ersten Mittellinie (bezw. der einzigen optischen Axe) gegen eine (oder alle drei) der Spaltebenen, dem negativen Sinn der Doppelbrechung sind die Aehnlichkeiten unverkennbar[1]).

---

[1]) Mallard, Bull. soc. minér. de Fr. 1885, **8**, 44. Die Werthe für Barytocalcit beziehen sich nicht auf die Miller'sche Aufstellung, sondern auf die von Herrn E. S. Dana (Descr. Miner. 1892, p. 289) gewählte.

	Spaltbarkeit	Richtung der Elasticitätsaxe
Calcit	$10\bar{1}1 . \bar{1}101 = 74^0\,56'$	$c(\mathfrak{a}) : 10\bar{1}1 = 45^0\,23{,}5'$
Barytocalcit	$\{110 . 1\bar{1}0 = 73^0\,6'$ $110 . 001 = 77^0\,6'$	$\mathfrak{a} : 001 = 41^0\,36'$ (im stumpfen Winkel β)

Ausserdem ist der Winkel der optischen Axen beim Barytocalcit sehr klein: er beträgt in Luft für rothes Licht $23^0\,15'$, für blaues $22^0\,47'$ und ahmt also einigermaassen die Einaxigkeit nach.

Beiläufig sei auch einer bemerkenswerthen Uebereinstimmung in dem Verhalten von $CaCO_3$ und $BaCO_3$ einerseits und KNO_3 und $AgNO_3$ andererseits Erwähnung gethan, eine Uebereinstimmung, auf welche Herr P. Groth[1]) aufmerksam machte. Die Nitrate liefern das Doppelsalz $KAg(NO_3)_2$ (vergl. S. 200 und 287), welches ein Gegenstück zum Barytocalcit bildet. Es ist wie dieser monoklin und seine beiden Componenten sind wie die des Barytocalcits rhombisch. Es kommt noch hinzu, dass die eine, der Salpeter, dem Aragonit (also auch dem Witherit) soweit formverwandt ist, dass manche Forscher beide für isomorph erklärten (vergl. S. 214). Die beiden Nitrate sind freilich nicht isomorph, sondern isodimorph (vergl. S. 199) und zugleich morphotrop, während an der directen Isomorphie der beiden Carbonate wohl kaum zu zweifeln ist. Die Aehnlichkeiten der einfachen und Doppelsalze gehen aus folgenden Werthen, unter denen die eingeklammerten sich auf nicht beobachtete Formen beziehen, deutlich hervor:

			$110 . 1\bar{1}0$	$011 . 0\bar{1}1$	$021 . 001$	$001 . 101$
$BaCa(CO_3)_2$	monoklin	$0{,}6255 : 1 : 0{,}7717$ $\beta = 106^0\,8'$[1])	$(58^0\,59')$	$73^0\,6'$	$56^0\,0'$	$41^0\,26'$
$CaCO_3$	rhomb.	$0{,}6225 : 1 : 0{,}7206$	$63^0\,48'$	$71^0\,33'$	$55^0\,14{,}5'$	—
KNO_3	„	$0{,}5910 : 1 : 0{,}7010$	$61^0\,10'$	$70^0\,3{,}5'$	$54^0\,30'$	—
$AgNO_3$	„	$0{,}9430 : 1 : 1{,}3697$	—	—	$011 . 001$ $(53^0\,52')$	—
$KAg(NO_3)_2$	monoklin	$1{,}6603 : 1 : 1{,}4098$ $\beta = 97^0\,47'$	—	—	$54^0\,24'$	$001 . 101$ $37^0\,2'$ $001 . \bar{1}01$ $43^0\,33'$

Die erste (negative) Mittellinie des Doppelnitrates liegt in der Symmetrieebene und weicht von der Verticalaxe um $9^0\,25'$ im spitzen Winkel β ab, also von der Normale zu $\{001\}$ um $16^0\,38'$ (nach Angabe des Herrn Friedländer, während nach derjenigen der Herren Russel und Maskelyne um 35^0). Die Ebene der optischen Axen ist für Roth $\{010\}$, für die anderen Farben $\perp \{010\}$, was die beiden englichen Forscher nicht erwähnen. Wie bei KNO_3, $CaCO_3$ und $BaCa(CO_3)_2$ ist auch hier der Winkel der optischen Axen sehr klein:

$$2\,E_{Li} = 8^0\,34', \quad 2\,E_{Na} = 3^0\,44', \quad 2\,E_{Tl} = 9^0\,54'.$$

---

[1]) Tabellarische Uebersicht d. Miner., 2. Aufl., 1882, S. 47; 3. Aufl., 1889, S. 53. An beiden Stellen ist versehentlich von $NaNO_3 . AgNO_3$ statt von $KNO_3 . AgNO_3$ die Rede. Herr Mallard hat sich durch diese Verwechselung irreführen lassen. Bull. soc. minér. de Fr. 1885, 8, 46. — [2]) Die Aufstellung ist so gewählt, dass $\{110\}$ bei Herrn E. S. Dana hier $\{011\}$ ist, demnach die beiden Axen a und c vertauscht sind.

Das Ergebniss der soeben vorgeführten Thatsachen lässt sich in folgender Weise zusammenfassen: Das Doppelsalz Barytocalcit zeigt morphotrope Beziehungen zu einer seiner Componenten, dem Calciumcarbonat, und zwar zu dessen beiden heteromorphen Modificationen — dem Aragonit und dem Calcit. Der Aragonit liefert mit dem ihm isomorphen Baryumcarbonat auch sogenannte „Mischungen" mehrerer verschiedener Zusammensetzungen, jedoch von solcher chemischer Beschaffenheit, dass auch sie als Verbindungen nach festen Verhältnissen betrachtet werden können. Es erscheint daher die vorgreifend (S. 287) gemachte Bemerkung berechtigt, dass morphotrope Beziehungen zwischen einem Doppelsalz und seinen Componenten gern dort eintritt, wo diese letzteren bei ihrer Vereinigung zu Mischungen ein einfaches oder rationales molekulares Gleichgewicht erstreben. Bei dieser Bemerkung lagen zu Grunde Vorstellungen über Barytocalcit und die Alstonite, über Pyroxen und Amphibol, über die Arsenkiese, über Dolomit, $CaMg(CO_3)_2$, Konit, $CaMg_3(CO_3)_4$, und die nicht verbürgten Verbindungen $Ca_2Mg(CO_3)_3$ und $Ca_3Mg_2(CO_3)_5$, über Zirkon, $ZrSiO_4$, welchem ZrO_2 morphotrop sein soll, und Auerbachit, $Zr_2Si_3O_{10}$ (?). Ist ausser je einem Doppelsalz alles Uebrige Mischungen, so lässt es sich nicht bestreiten, dass die häufigsten unter ihnen auf bestimmte, durch verhältnissmässig einfache Formeln ausdrückbare „Krystallisationscentra" hinweisen. Dies trifft sogar bekanntlich bei der — freilich nicht hierher gehörenden, weil Doppelsalze nicht enthaltenden — Feldspathgruppe zu, in welcher sonst nicht so lange von chemischen Individuen (Oligoklas, Andesin, Labradorit, Bytownit) die Rede gewesen wäre. In jeder continuirlichen Reihe von Mischungen muss es freilich auch solche geben, welche sich durch einfache molekulare Formeln ausdrücken lassen; bis auf die Plagioklase sind jedoch morphotrope Mischungen noch nicht studirt worden, um eine Aussage darüber zu gestatten, welchem Typus sie angehören und ob sie sich nicht dadurch von den isomorphen auszeichnen, dass ihre Componenten Gleichgewichtslagen erstreben, welche sich denjenigen echter Doppelverbindungen nähern, von denen sie sich jedoch wohl stets dadurch unterscheiden lassen werden, dass ihnen nicht wie jenen eine Volumcontraction eigen ist. Darum braucht man weder an eine Mittelstellung solcher Mischungen zwischen den echt isomorphen oder isodimorphen und den Verbindungen nach festen Verhältnissen, noch an Uebergänge zwischen diesen beiden principiell streng geschiedenen Kategorieen von Körpern zu denken.

Die hier unter dem Namen Morphotropie zusammengefassten Erscheinungen sind, wie schon mehrfach hervorgehoben worden ist, zwar recht heterogener Natur, doch bilden sie alle gewissermaassen ein Gegenstück zu den wohldefinirten Erscheinungen des als Specialfall zu betrachtenden Isomorphismus. Man mag der Morphotropie eine günstige oder ungünstige Prognose stellen, was ihre Mitwirkung bei der weiteren Entwickelung der physikalischen Chemie und speciell der Krystallchemie anbetrifft, aber wegleugnen darf man nicht, dass die fortgesetzte Forschung viele neue Thatsachen aufgedeckt hat, welche sich in das zu eng gewordene Gewand des Isomorphismus nicht hineinzwängen lassen. Selbst

jene Forscher, welche in Betreff der Morphotropie auf einem durchaus ablehnenden Standpunkte verharren und das Wort „Morphotropie“ zu gebrauchen vermeiden, sind durch die Macht der Thatsachen gezwungen worden, nicht mehr kurzweg von Isomorphismus zu reden, und behelfen sich mit Ausdrücken wie chemischer, physikalischer, geometrischer Isomorphismus, Massenisomorphismus und wie sie alle heissen. Freilich ist nicht der Name die Hauptsache, sondern der damit verbundene präcise Begriff. So lange die Thatsachen nicht differenzirt sind, genügt aber ein Name. Wie man ehemals mit der einen Bezeichnung Isomorphismus auskam, so können wir uns gegenwärtig bescheiden, neben diesem nunmehr wohl begründeten Ausdruck nur noch die Bezeichnung „Morphotropie“ zu gebrauchen, bis weitere Forschungen uns auch in dieser Klasse von Erscheinungen präcise Unterscheidungen gestatten. Nur möchten manche übereifrige Forscher die Warnung beherzigen, dass man nicht Alles mit einander vergleichen darf, ohne die Eigenschaften der Körper zu ignoriren, ohne den Thatsachen Gewalt anzuthun, indem man weder den chemischen, noch den krystallographischen Eigenschaften der Körper Rechnung trägt. Durch Forciren der Eigenschaften — man denke nur an das häufig beliebte Verfahren mit den geometrischen Constanten und der „Interpretation“ der chemischen Zusammensetzung! — gelangt man nicht zur Entdeckung von Gesetzen. Durch diesen Uebereifer kommt man eher dazu, bestehende Gesetzmässigkeiten zu verdecken, und drängt damit den Zeitpunkt, welcher uns über die Gesetze aufklären soll, in weitere Ferne zurück. Die „Morphotropie“ ist zwar vorläufig ein nur mit nicht genügender Schärfe umgrenzter Begriff, aber so weit ist die Forschung doch schon gekommen, um, bei einiger Kritik, die Entscheidung zu gestatten, was dahin gehört und was nicht.

IV. Ansichten und Erklärungen.

Bereits die ersten Wahrnehmungen eines auf Zufälligkeit nicht beruhenden Zusammenhanges zwischen der Gestalt und der chemischen Natur krystallisirter Körper hatten auserwählte, philosophisch angelegte Geister zur Erklärung dieser Erscheinung und zur Erforschung ihrer Ursachen angeregt. Naturgemäss fielen die Ansichten und Deutungen den damaligen Kenntnissen in Chemie und Physik conform aus. Sie sagten nicht viel mehr, als was die Beobachtung festgestellt hatte: sie drückten das Wahrgenommene in Worten aus. Es wurden Thesen aufgestellt, aber die vermeintlichen Begründungen vermochten nicht als Erklärungen zu gelten. Sie waren nichts Anderes als Umschreibungen des Thatsächlichen. Erst die weitere Entwickelung der Physik und der Chemie brachte neue Versuche mit sich, das Wesen der inzwischen, in Folge der grösseren Anzahl von Beobachtungen, bekannter gewordenen Erscheinungen zu ergründen. Allein, immer wieder musste der jeweilige Stand der beiden Wissenschaften in den herrschenden Ansichten zum Ausdruck kommen; denn ihre Methoden und Errungenschaften waren es, die bei der Erforschung der Gesetzmässigkeiten, welche die Eigenschaften krystallisirter Körper regeln, dienstbar gemacht wurden. Ansichten und Theorieen auf krystallographischem Gebiete erfuhren Wandlungen, sobald solche, der Macht der Thatsachen gehorchend, in der Physik und Chemie geboten erschienen.

Von dem leitenden Gesichtspunkte Haüy's abgesehen, nach welchem jedes chemische Individuum mit einer ihm eigenen Gestalt in untrennbarer Verbindung steht, finden sich in der frühen Litteratur keine ausgebaute Systeme: Es sind gelegentliche Aeusserungen, Ahnungen, denen jedoch in vielen Fällen Scharfsinn und richtige Voraussagung nicht abzusprechen ist. Von ihnen ist im Vorstehenden, in den die geschichtliche Seite behandelnden Abschnitten in ausreichendem Maasse die Rede gewesen. Nur diejenigen wenigen älteren Ansichten sollen hier Berücksichtigung finden, welche dort aus irgend welchem Grunde nicht am Platze schienen, dann aber vorwiegend die neuen Anschauungen besprochen werden.

Einzelne Erklärungen fussen entweder auf chemischen oder auf physikalischen Vorstellungen allein; die meisten nehmen aber gleich-

zeitig diejenigen beider Gebiete zu Hülfe. Darum lässt sich eine strenge Scheidung der Hypothesen in chemische und physikalische im Allgemeinen nicht durchführen. Auch ist es schwer, die Hypothesen in derselben Weise zu sondern, wie es im Vorstehenden für das Thatsachen-Material geschehen konnte. Abgesehen von den Erscheinungen, die unter der Bezeichnung Isodimorphie zusammengefasst wurden und die in gleichem Maasse mit dem Polymorphismus wie mit dem Isomorphismus zusammenhängen, gehen auch diese letzteren beiden Erscheinungen selbst, was ihre ursächliche Auffassung anbetrifft, so sehr in einander über, dass eine scharfe Grenze kaum zu ziehen ist. Vollends unmöglich wird eine Trennung zwischen Isomorphismus und Morphotropie, wenn man ersteren als einen Specialfall der letzteren Erscheinung betrachtet.

Für den Polymorphismus dienen als Grundlage die durch die Beobachtungen der Herren O. Lehmann, Mallard, Le Chatelier und Anderer, welche in ihre Fussstapfen traten, unerschütterlich festgestellten Thatsachen. Für den Isomorphismus sind nach den Arbeiten des Herrn Tschermak diejenigen Max Schuster's und der Herren Retgers und Dufet als maassgebend und entscheidend anzusehen. Mehr oder weniger auf den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen der genannten Forscher und der aus diesen Untersuchungen abgeleiteten Gesetzmässigkeiten fussen auch die Erklärungsversuche. — Nur diese verdienen eine grössere Beachtung, während andere, an denen es übrigens nicht mangelt, hier und da den Boden der Thatsachen verlassen und daher, fürs Erste wenigstens, als ungenügend begründet anzusehen sind.

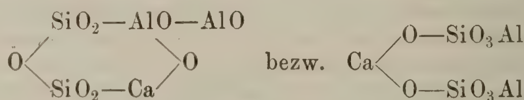
Zur Erklärung des Polymorphismus sind neben der Theorie der physikalischen Isomerie des Herrn O. Lehmann (S. 22) noch andere Hypothesen aufgestellt worden. Es ist bereits erwähnt worden (S. 33), dass Geuther einen Theil der polymorphen Körper mit Hülfe der chemischen Isomerie zu deuten bestrebt gewesen ist. In gleicher Weise hat auch Herr P. Groth [1]) gesucht, manchen Mineralen von gleicher procentischer Zusammensetzung Formeln zuzuschreiben, welche auf chemische Metamerie oder Polymerie hinweisen. Weil die meisten Analysen des Zirkons zu dem Mengenverhältniss $ZrO_2 : SiO_2 = 1:1$ führen und weil die Herren Michel-Lévy und Bourgeois (S. 41) beim Schmelzen von Zirkon (und von Kassiterit) mit Natriumcarbonat ZrO_2 (bezw. SnO_2) in hexagonalen Tafeln und daneben Natriumsilicat (bezw. Stannat) erhielten, zieht der genannte Forscher den Schluss, dass die Formel des Zirkons $ZrSiO_4$ (die des Kassiterits $SnSnO_4$) geschrieben werden müsse und dass auch dem isomorphen Rutil der chemische Ausdruck $TiTiO_4$ zukomme. Danach wäre der Rutil ein polymerer Zustand von TiO_2 — Anatas und Brookit. Der Rutil zeichnet sich durch höheres specifisches Gewicht und grössere Härte aus, als die beiden anderen heteromorphen Modificationen (S. 67), würde also nicht nur einen polymeren, sondern auch einen condensirten Molekularzustand darbieten. Nach der Synthese des Herrn Hautefeuille (S. 41) bildet er sich bei erheblich höherer Temperatur, als die

[1]) Tabell. Uebers. d. Miner., 3. Aufl., 1889. S. 39.

beiden anderen Minerale, was freilich die Annahme einer Polymerisation nicht ausschliesst. Er zeigt sich aber auch bei anderen Temperaturen viel beständiger, als Anatas und Brookit, welche sich in ihn umwandeln, nicht aber umgekehrt er in sie. Dies ist ein Verhalten, welches bei den von Herrn O. Lehmann monotrop oder physikalisch metamer benannten Körpern beobachtet wird. Es ergiebt sich demnach die merkwürdige Alternative: dem Anatas und Brookit gegenüber ist der Rutil entweder chemisch polymer oder physikalisch metamer.

Herr Groth hat ebenso [1]) die Trimorphie der Verbindung von der empirischen Zusammensetzung Al_2SiO_5 dadurch zu erklären versucht, dass er zweien der Minerale, dem Andalusit und dem Sillimanit, die Formel eines basischen Orthosilicats $AlO.Al.SiO_4$ und dem dritten, dem Cyanit, die eines gleichfalls basischen Metasilicats $(AlO)_2SiO_3$ zuschreibt. Diese Annahme begründet er mit der Thatsache der geringen Widerstandsfähigkeit des Andalusits gegenüber der ausserordentlichen Beständigkeit des Cyanits und der leichteren Zersetzbarkeit der Orthosilicate im Vergleich zu den Metasilicaten. — Nun hat aber Herr Wl. Vernadsky [2]) nachgewiesen, dass, während der Sillimanit selbst bei 1320 bis 1380° C. unverändert bleibt, der Cyanit und der Andalusit bei dieser Temperatur unter Wärmeentwickelung in den Sillimanit übergehen. Die Umwandlung des Cyanits findet leichter statt, wobei seine Härte zu- und sein specifisches Gewicht abnimmt. (Für die normalen Werthe der drei Minerale vergl. S. 67.) — Herr Vernadsky neigt zur Annahme der Irreversibilität des Vorganges. Die Umwandlung des Andalusits in Cyanit in der Natur ist indessen bekannt (S. 32) und wird auch vom genannten Forscher angeführt [3]). Ein ähnliches Verhalten des Sillimanits scheint jedoch nicht beobachtet worden zu sein. Immerhin ist es nicht unwahrscheinlich, dass der Cyanit die stabilere Abänderung bei niederen, der Sillimanit — bei höheren Temperaturen darstellt. Je zwei der drei Modificationen können demnach als im Verhältniss der Monotropie zu einander stehend angesehen werden, so dass es einer chemischen Metamerie zur Erklärung ihres verschiedenen physikalischen Verhaltens nicht bedarf, und es ist auch nicht abzusehen, weshalb gerade dem Andulusit und dem Sillimanit dieselbe chemische Molekularbeschaffenheit zugesprochen werden soll.

Nach Herrn Groth wären auch die beiden Silicate $CaAl_2Si_2O_8$ — Anorthit und Borsowit — nicht heteromorph, sondern chemisch isomer (vergl. S. 48) und es kämen ihnen die Formeln



zu [4]). Diese Beispiele mögen genügen.

Gegenüber diesen Ansichten, welche wohl vermuthungsweise ausgesprochen, aber nicht bewiesen werden können, muss es als nicht folgerichtig erscheinen, wenn derselbe Forscher Pyroxene und Amphibole als

[1]) Tabell. Uebers. d. Miner., 3. Aufl., 1889, S. 92 u. 105. — [2]) Bull. soc. fr. de Minér. 1890, **13**, 257. — [3]) Ibid. 1889, **12**, 453. — [4]) Tabell. Uebers., 3. Aufl., 1889, S. 95.

heteromorphe Modificationen derselben Substanz betrachtet [1]). Es ist vielleicht zulässig, sich der Auffassung des Herrn G. Tschermak nicht anzuschliessen, dass das Atomverhältniss von Mg und Ca bei den aluminiumfreien Gliedern (oder Componenten) der beiden Mineralgruppen ein abweichendes, wenn auch innerhalb jeder von ihnen constantes ist; unmöglich ist es aber, mit dem Wiener Forscher das Pyroxensilicat durch $MgCaSi_2O_6$ oder $FeCaSi_2O_6$ und das Amphibolsilicat durch $Mg_3CaSi_4O_{12}$ oder $Fe_3CaSi_4O_{12}$ auszudrücken und ihnen dennoch eine chemische Identität zuzuschreiben. Die immer wieder ins Feld geführte Vorstellung, dass Pyroxen in Amphibol durch Molekularumlagerung (Uralitisirung) oder, umgekehrt, Amphibol durch Umschmelzung in Pyroxen umgewandelt werden kann ohne Aenderung der Zusammensetzung, beruht auf einer unbegründeten Annahme. Bisher hat Niemand den Nachweis geführt, dass ein zu Amphibol umgewandelter Pyroxen das Metallatomverhältniss 1 : 1 und dass der durch Schmelzen eines Amphibols entstandene Pyroxen die Beziehung 3 : 1 beibehält. Im Gegentheil sprechen die Analysen der Uralite zu Gunsten einer Veränderung der Zusammensetzung des Pyroxens, während es andererseits, namentlich den mikroskopirenden Petrographen wohl bekannt ist, dass die Umschmelzung des Amphibols niemals Pyroxen allein liefert, sondern daneben noch Magnetit.

Neulich kündigte auch Herr C. Dölter [2]) an, er habe „an einer Reihe von Mineralien: Markasit, Pyrit — Augit, Hornblende — Enstatit, Anthophyllit — Andalusit, Cyanit — Versuche über ihr chemisches Verhalten, insbesondere gegen HCl-, HFl-, Cl-Gas und gegen wässerige Lösungen von HCl, HFl, kohlensaurem Natron, Natronhydrat ausgeführt, welche ergaben, dass jene Mineralien chemische Verschiedenheiten zeigen“, und ist der Ansicht, „dass die meisten dimorphen Körper chemische Unterschiede zeigen, daher auch die Bezeichnung dimorph nicht durch die Bezeichnung physikalisch oder chemisch isomer ersetzt werden kann, da bei dem heutigen Standpunkte unserer Kenntnisse nicht entschieden werden kann, ob eine Modification in die erste oder letzte Classe eingereiht werden kann“. Vermag Herr Dölter in der That für eine Reihe von sogenannten „polymorphen“ Körpern einen chemischen Unterschied nachzuweisen — für Augit und Hornblende bedurfte es eines solchen Nachweises nicht —, so könnte er wenigstens diese aus der Klasse der polymorphen Substanzen ausmerzen und sie zu den chemisch isomeren stellen. Darin wird man ihm aber recht geben müssen, dass die praktische Durchführbarkeit der Unterscheidung in chemische und physikalische Isomeren in vielen Fällen mit Hülfe gegenwärtiger Beobachtungsmittel nicht erreichbar ist, wenn sich auch beide Kategorieen theoretisch unschwer als nicht gleichbedeutende definiren lassen [3]). Hat doch Herr

---

[1]) Ueber die Molekularbeschaffenheit der Krystalle. Festrede. München 1888, S. 6. — [2]) Verh. Ges. D. Naturf. u. Aerzte, 64. Versamml. (Halle a. S.) 1891, S. 129. — [3]) Um einem etwaigen Vorwurf zu begegnen, dass mir die dasselbe Thema behandelnden Aufsätze des Herrn B. Kosmann unbekannt geblieben sind, citire ich: Berg- und Hüttenm. Ztg. 1889, **48**, 85 u. 97; Zeitschr. geol. Ges. 1891, **43**, 819; Verh. Ges. D. Naturf. u. Aerzte, 64. Vers. 1891 (Halle a. S.), S. 123, und bemerke, dass ich diese durch auffallende Unkenntniss der elementarsten Begriffe und verblüffendes Missverständniss der dem Geiste schwerer zugänglichen Fragen sich auszeichnende Betrachtungen gelesen habe.

O. Lehmann selbst, dem wir die Präcisirung des Begriffes der physikalischen Isomerie verdanken, nicht nur Zweifel darüber gehegt, wohin er diesen oder jenen Körper einreihen soll[1]), sondern seinen anfänglichen Standpunkt erschüttert, um beinahe zu demjenigen Haüy's zurückzukehren (vergl. S. 33).

Unter den Hypothesen auf molekularphysikalischer Grundlage ist diejenige des Herrn Er. Mallard unzweifelhaft die hervorragendste und eingehendst durchgeführte. In seiner bekannten Schrift über die optischen Anomalieen der Krystalle[2]) leitet der genannte Forscher, wie man weiss, das nicht in Einklang zu bringende geometrische und optische Verhalten vieler Körper ab von einer Zusammensetzung gleichartiger kleiner Theilchen niederer Symmetrie zu Gebilden von höherer Symmetrie. Diese Zusammenfügungen sind aber für ihn nicht mit Aneinanderlagerungen, Juxtapositionszwillingen identisch, sondern auf Durchdringungen zurückzuführen. Mit Hülfe dieser Hypothese sucht nun Herr Mallard auch die Erscheinung des Polymorphismus zu erklären. Gerade so, meint er, wie bei isomorphen Körpern die nicht identischen Theilchen sich zu einem einheitlichen Gebilde, einem Mischkrystall aufbauen, können Theilchen einer und derselben Substanz, deren Gestalt eine „Grenzgestalt" ist, d. h. eine solche, die höhere Symmetrie nachahmt ohne sie zu besitzen, sich zusammengruppiren. Ist die Gestalt ein nahezu würfelförmiges Parallelepiped, so kann sie, wenn jede ihrer zwölf Kanten nach einander in eine und dieselbe Lage gebracht wird, zwölf verschiedene Stellungen einnehmen. Fügen sich solche würfelähnliche Theilchen in den erwähnten verschiedenen Lagen an einander, so müssen unausgefüllte, wenn auch allerdings recht kleine Räume zwischen ihnen entstehen. Das specifische Gewicht eines solchen Complexes wird zwar von demjenigen eines aus gleich gerichteten Theilchen zusammengesetzten theoretisch verschieden sein, jedoch praktisch eine kaum wahrnehmbare Abweichung zeigen. Da aber die polymorphen Körper in dieser Eigenschaft manchmal recht erheblich von einander differiren, so muss auch die Gruppirung der Theilchen noch umständlicher sein, zumal oft die symmetrischeren Abänderungen auch die dichteren sind. — Der complicirte Bau aus Theilchen mit Grenzgestalten ist oft instabil und erleidet durch Temperaturwechsel Veränderungen, die theils vorübergehend, theils dauernd, stets aber mit Veränderungen der optischen Eigenschaften verbunden sind. Diese letzteren erweisen sich viel bedeutender als diejenigen, welche die Wärme sonst an den optischen Constanten hervorruft. Aus allen diesen Betrachtungen und Beobachtungen zieht Herr Mallard den Schluss, dass: „les substances qui présentent le polymorphisme ne le doivent qu'à des combinaisons multiples d'un seul et même réseau cristallin. Une même substance chimique possède donc toujours le même réseau cristallin ... C'est ainsi que la science se trouve ramenée, non sans lui avoir fait subir de profondes modifications, au principe for-

---

[1]) Molekularphysik 1888, **1**, 588 ff. — [2]) „Explication des phénomènes optiques anomaux que présentent un grand nombre des substances cristallisées." Ann. des Mines 1876 (7), **10**, 60 bis 196. — Beiläufig bemerkt, missversteht auch Herr Mallard (l. c. p. 164) wie viele Andere Herrn Scacchi's Ausdruck „Polysymmetrie" (vergl. oben S. 24 und 71).

mulé par Haüy, et que les découvertes de Mitscherlich n'avaient pas réussi à lui faire abandonner" (l. c. p. 170).

Wie man sieht, deckt sich die Auffassung des Herrn Mallard beinahe mit derjenigen, welche Herr Lehmann ein Jahr später, aber unabhängig von dem Pariser Forscher, für seine physikalisch metameren (monotropen) Körper entwickelte. Die verschiedene Gruppirung der Theilchen bildet in diesem Falle für beide Forscher die Ursache des Polymorphismus[1]). Herr Mallard geht indessen über diejenigen Körper, welche durch die Wärme nur zeitweilige Veränderungen erleiden und offenbar den physikalisch polymeren (enantiotropen), reversiblen des Herrn Lehmann entsprechen, zunächst hinweg. Erst später[2]) führen ihn seine schönen Untersuchungen über die Reversibilität beim Boracit und anderen krystallisirten Körpern zur Anerkennung dieser zweiten Gruppe polymorpher Substanzen. Ihnen schreibt er nunmehr einen „wahren" Polymorphismus zu, während er die anderen (die physikalisch metameren) als „scheinbar" polymorph bezeichnet und sein früheres Versehen bekennt[3]). — Noch später[4]) spricht endlich Herr Mallard von molekularen Zwillingsbildungen, von einer „der chemischen ähnlichen, wenn nicht identischen Polymerisation", welche, wie jeder chemische Vorgang, von Wärmebindung oder Wärmeabgabe begleitet wird, was nur das Aequivalent der „in einem Rollen der Molekel um ihren Schwerpunkt" bestehenden Arbeit ist.

Und beider Forscher Bekenntniss gipfelt in dem Anschluss an das Princip Haüy's!

Herr Ostwald[5]) äussert gegenüber der von Herrn Lehmann gegebenen Charakteristik der physikalisch polymeren und metameren Körper die Ansicht: „Es ist ersichtlich, dass dieser Unterschied von der Lage des Schmelzpunktes in Bezug auf die Temperaturgebiete bedingt wird, in welchen[6]) die eine und die andere Form beständig ist oder wäre: liegt der Schmelzpunkt oberhalb beider Gebiete, so sind Umwandlungen in beiderlei Sinn möglich, liegt er dagegen innerhalb derselben, so kann zwar durch plötzliche Abkühlung der geschmolzenen und überhitzten Substanz der entsprechende feste Zustand für einige Zeit behalten werden, doch wird stets eine Tendenz zur Annahme des der niederen Temperatur entsprechenden stabilen Zustandes vorhanden sein."

Die auf die metameren Substanzen bezogenen Bemerkungen scheinen mir nicht zutreffend zu sein. Nach Herrn Lehmann's Beobachtungen zeichnen sich diese Körper zunächst dadurch aus, dass sie keine

---

[1]) Vergl. L. Fletcher, Ueber die Ausdehnung der Krystalle durch Wärme, Zeitschr. f. Kryst. 1880, **4**, 344. — [2]) Bull. soc. minér. de Fr. 1882, **5**, 230. — [3]) Die betreffende Stelle (l. c. p. 232) lautet: „Il y a une autre espèce de dimorphisme qui n'est qu'un dimorphisme apparent, et qui est dû simplement à des grouppements réguliers et submoléculaires d'un réseau dissymétrique. Dans le mémoire que j'ai publié en 1876 dans les *Annales des Mines*, j'ai en le tort de confondre ces deux espèces de dimorphisme, ou plutôt de n'examiner que la seconde en laissant de côté la première, qui est la vraie." Merkwürdig ist es, dass Herrn Mallard selbst nach fünf Jahren die grundlegende Arbeit des Herrn Lehmann, welche dazu noch in einer Zeitschrift erschien, die sich von Anbeginn eine angesehene Stellung eroberte, unbekannt geblieben ist. — [4]) Bull. soc. minér. de Fr. 1884, **7**, 396. — [5]) Lehrb. allgem. Chem., 1. Aufl., 1885, **1**, 695 und 2. Aufl., 1891, **1**, 948. — [6]) Soll wohl heissen: welchen.

Stabilitätszustände für verschiedene Temperaturen, somit auch keine eigene Temperaturgebiete besitzen, dass vielmehr gewisse Modificationen bei allen Temperaturen labil sind und nur eine, und zwar immer dieselbe, die absolut stabilste ist. Darum wird unter allen Bedingungen ein und derselbe Stabilitätszustand erstrebt. Ferner liegen nach Herrn Lehmann's ausdrücklicher Bemerkung die Schmelzpunkte der labilen Modificationen (von denen jede ihren eigenen besitzt) tiefer, als der Schmelzpunkt der einzigen stabilen, deren Temperaturgebiet somit auch dasjenige sämmtlicher labilen Modificationen umfasst. Unzutreffend ist auch die Ansicht des Herrn Ostwald, dass der Schmelzpunkt der verschiedenen Modificationen innerhalb ihrer Temperaturgebiete liegt. Auf welche Weise die labilen Modificationen erhalten werden können, ist vollkommen nebensächlich: ihr fester Zustand liegt jedenfalls unterhalb ihrer Schmelztemperatur; unterhalb dieser liegen auch die Temperaturen, bei welchen sie sich in die stabile umwandeln, was ja im festen Zustande vor sich geht. Beide Gruppen der physikalisch isomeren Körper sind demnach principiell durchaus verschieden. Und da dieser Unterschied durch Beobachtungen festgestellt worden ist, so kann man Herrn Ostwald ebenso wenig beipflichten, wenn er den Ausspruch thut: „Man kann diese Vorstellungen gelten lassen, obwohl ihnen zur Zeit nicht eben viel Bedeutung zugeschrieben werden kann, da es an Experimenten zu ihrer Erhärtung mangelt“ [1]).

Weitere Erklärungsweisen des Polymorphismus sind von Herrn Wyrouboff in Vorschlag gebracht worden. Seine ältere Ansicht [2]) soll hier nicht wiedergegeben werden, da er sie vor Kurzem aufgegeben und durch eine neue ersetzt hat [3]). Seine Auffassungen fasst er in folgenden Punkten zusammen:

„1. Les molécules chimiques se disposent suivant un certain réseau pour former des particules cristallines. Elles peuvent se disposer parfois suivant plusieurs réseaux, en général très voisins, pour former ainsi plusieurs espèces de particules.

2. Les particules cristallines se disposent à leur tour suivant un certain réseau pour former le cristal. Le réseau peut-être identique à leur propre réseau ou en différer plus ou moins; dans le premier cas on a des corps symétriques, dans le second cas des corps pseudo-symétriques.

---

[1]) Herr Fock (Einleit. in die chem. Kryst. 1888, S. 104) schliesst sich den Ausführungen des Herrn Ostwald (den er übrigens Oswald nennt) an. Er missversteht sowohl diesen Forscher als auch Herrn Lehmann. Herrn Ostwald schreibt er Ansichten zu, welche dieser an der oben angezogenen Stelle (welche Herr Fock als S. 605 statt S. 695 citirt) in so schroffer Weise durchaus nicht geäussert hat. Sie werden dadurch noch entstellt, dass Herr Fock zwar ganze Sätze des Herrn Ostwald wiedergiebt, aber sie gegen alle Ueblichkeiten nicht durch Anführungszeichen von den Zusätzen und Einschaltungen, die er selbst zu machen beliebt, unterscheidet. Das Missverstehen der Auffassung des Herrn Lehmann besteht wesentlich darin, dass Herr Fock ihm die Behauptung zuschreibt, es komme „jeder physikalisch isomeren Modification einer Substanz . . . ein bestimmtes Temperaturintervall zu, innerhalb dessen dieselbe beständig ist“. Also genau das Entgegengesetzte von dem, was Herr Lehmann über die metameren sagt. — [2]) Bull. soc. minér. de Fr. 1885, **8**, 398. — [3]) Ibid. 1890, **13**, 277 bis 319 und 1891, **14**, 233 bis 278.

3. Les diverses formes d'une substance polymorphe appartiennent toutes à la catégorie des corps symétriques. Pour que l'une d'elles puisse passer à l'autre, il faut donc que la symétrie du réseau cristallin change en même temps que la symétrie du réseau particulaire. Quand ce double changement peut s'effectuer à une certaine température, le cristal se transforme en un autre cristal et l'on a le polymorphisme direct. Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque la particule seule change, la forme se détruit à mesure que se produit la forme nouvelle. Ce cristal est remplacé par une infinité de cristaux, et l'on a le polymorphisme indirect.

4. Les corps pseudo-symétriques présentent un mélange de diverses orientations que le réseau, toujours à forme limite, prend autour d'un axe de symétrie supérieure à celle de la particule. La pseudo-symétrie et le polymorphisme, qui ne sont que les différentes manières d'être des réseaux particulaires par rapport au réseau cristallin, ne s'excluent nullement, et peuvent par conséquent exister dans une même substance" (l. c. p. 299).

Es geht wohl kaum an, die Pseudosymmetrie als etwas Gleichberechtigtes dem Polymorphismus an die Seite zu stellen. Letzterer ist doch eine Eigenschaft der Substanz, in verschiedenen molekularen Zuständen auftreten zu können, während die Pseudosymmetrie ja nur einen dieser Zustände, eine Structurart, darstellt. Die pseudosymmetrischen Körper gehören doch schliesslich irgend einem Krystallsysteme an, wenn sie auch ein anderes nachahmen. Ferner darf es als eine Lücke in der Eintheilung des Herrn Wyrouboff angesehen werden, dass er den wichtigen Umstand, ob ein Körper reversibel oder irreversibel ist, ausser Acht lässt. Vielleicht hat das Verhalten derjenigen pseudosymmetrischen oder mimetischen Krystalle, welche es bei keiner Temperatur in eine andere Modification überzuführen gelungen ist, gerade darin seinen Grund, dass in ihnen die Modification mit stabiler Structur irreversibler Substanzen und der äusseren Form einer instabilen Modification vorliegt.

Auf die Ausstellungen, die Herr Wyrouboff an den Theorieen der Herren Lehmann und Mallard macht, kann hier nicht weiter eingegangen werden. Beide haben aber vor den Anschauungen des Herrn Wyrouboff den Vorzug grösserer Einfachheit, was freilich nicht allseitig gewürdigt wird[1]).

Physikalische und chemische Hypothesen machen sich, wie man sieht, den Rang streitig, um das Wesen des Polymorphismus zu erklären. Es ist nicht ausgeschlossen, dass jede der beiden Richtungen in bestimmten Fällen das Richtige trifft. Denn nichts ist irrthümlicher, als die Annahme, dass einem gleichen oder uns gleich scheinenden Ergebniss stets genau dieselben Ursachen zu Grunde liegen. Es darf daher gewiss denjenigen — und darunter Herrn Wyrouboff[2]) — zu-

[1]) „. . . Es treten wohlbegründete Vorschläge auf, die Wesenheit der Erscheinung im vollen Einklang mit den beobachteten Thatsachen richtiger zu bezeichnen. Diesen ist namentlich zuzuzählen die Aufstellung der Begriffe physikalisch metamer und polymer durch Lehmann. Doch glaube ich den Verdiensten dieses Forschers nicht zu nahe zu treten, wenn ich bemerke, dass selbst die Benutzung dieser Begriffe noch nicht genügt, um alle heteromorphen Körper gleicher procentualer Zusammensetzung richtig bezeichnen zu können." Schrauf, Zeitschr. f. Kryst. 1884, **9**, 467. — [2]) Bull. soc. minér. de Fr. 1890, **13**, 283.

gestimmt werden, welche der Ansicht sind, dass der Polymorphismus bei Elementen, die sogenannte Allotropie, in einigen Fällen auf chemischen, in anderen auf physikalischen Unterschieden beruht; mit anderen Worten auf Verschiedenheiten, welche bald innerhalb der chemischen Molekel, bald ausserhalb derselben, d. h. in der physikalischen Molekel zu suchen sind. Vermuthlich wird sich dies auch für zusammengesetzte Körper als richtig erweisen, so dass manche als polymorph geltende Substanz ihren eigentlichen Platz in der Klasse der chemisch isomeren zugewiesen erhalten wird.

Das Wesen des Isomorphismus auf eine fast bis zur Identität reichende Aehnlichkeit in Gestalt und Grösse der physikalischen oder Krystallmolekel der zu vergleichenden Körper zurückzuführen, wird durch eine naheliegende Vorstellung hervorgerufen. Wer ihr zuerst Ausdruck verliehen hat, wäre müssig nachzuforschen [1]). Aber neben der Annahme einer nahezu gleichen Grösse der physikalischen Molekel ist es berechtigt, eine ebensolche an die Grösse der gleich constituirten chemischen Molekeln zu knüpfen. Haben doch zahlreiche Forschungen zu dem Ergebniss sehr ähnlicher Molekularvolume isomorpher Körper geführt [2]). Da die chemische Molekel oft aus nur wenigen Atomen besteht, so darf wohl bei isomorphen Mischungen der Vorgang nicht innerhalb, sondern ausserhalb der chemischen Molekel, also innerhalb der physikalischen gesucht und angenommen werden. Hält man daran fest, so würde die Mischung in einer Aneinanderlagerung chemischer Molekeln in der physikalischen bestehen. Darauf weist ja schon hin der additive Charakter der physikalischen Erscheinungen der Mischkrystalle. Da aber die Mischkrystalle geometrisch den Componenten ähneln, wie diese einander, da ferner die Krystalle, seien sie aus einer einheitlichen oder einer gemischten Substanz gebildet, compacte Körper sind, so müssen sich die chemischen Molekeln möglichst genau an einander lagern und also auch absolut oder nahezu die gleiche Gestalt besitzen, je nachdem, ob sie derselben Substanz oder isomorphen Substanzen angehören.

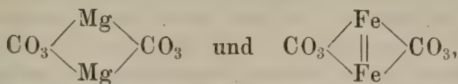
Von diesen Betrachtungen aus Schlüsse auf die Gestalt oder Art der Lagerung der Atome zu ziehen, wäre zu weit gegangen. Höchstens wäre es als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen, dass die Lagerung der Atome in den Molekeln isomorpher Körper die nämliche oder, wie man es auch auszudrücken pflegt, die Constitution bei isomorphen Körpern die gleiche ist.

Herr Kekulé [3]), ein Gegner der wechselnden Valenz, erklärt für

---

[1]) Vergl. übrigens L. Sohncke: Entwickelung einer Theorie der Krystallstructur, Leipzig 1879, S. 206, wo es heisst: „Isomorph sind zwei Substanzen, welche in krystallisirtem Zustande congruente oder doch nahezu congruente Structurformen besitzen (wobei unter Structurformen die obigen 66 Punktsysteme verstanden sind).“ Vergl. auch Groth, „Ueber die Molekularbeschaffenheit der Krystalle“, Festrede, München 1888, S. 8. — [2]) Auf S. 120 ff. ist ausgeführt worden, dass eine Gleichheit der Molekularvolume nicht besteht. Wenn Herr Fock (Einl. i. d. chem. Krystallogr., Leipzig 1888, S. 88) meint, „dass sich das Molekularvolumen isomorpher Substanzen im Allgemeinen als gleich erwiesen hat“, so ist dies nicht wörtlich zu nehmen oder beruht auf mangelhafter Kenntniss der einschlägigen Litteratur. — [3]) Ber. chem. Ges. 1869, **2**, 655 bis 657.

wahrscheinlich, dass bei dem Isomorphismus der Ferrosalze mit den Salzen des Magnesiums u. s. w. die Vierwerthigkeit sowohl des Atoms Fe als auch der Gruppe Fe_2 bestehen bleibt und die Carbonate dargestellt werden können durch:



wobei es, seiner Meinung nach, „für die Form des Moleküls und folglich auch für die Krystallform des Salzes ganz gleichgültig scheine, ob zwischen den zwei Metallatomen im Inneren des Moleküls noch ein weiterer Zusammenhang stattfinde oder nicht". Danach wäre gleiche Constitution für den Isomorphismus nicht bedingend.

Der genannte Forscher verkennt dabei nicht, dass sich Schwierigkeiten, ja Unmöglichkeiten entgegenstellen, um „den Isomorphismus mit der Theorie der Werthigkeit in volle Uebereinstimmung zu bringen". Bei weiteren Betrachtungen lässt er seine Ansicht, dass die Krystallform die Folge der Form der Molekel ist, fallen und scheint anzunehmen, dass mehrere Molekeln an dem Zustandekommen der Krystallgestalt betheiligt sind. Auch hat er nicht unrecht, wenn er sagt, dass „speciellere Betrachtungen ihn mehrfach zu Ansichten über die Ursachen des Isomorphismus geführt haben, die mit den jetzt herrschenden wenig Aehnlichkeit zeigen", denn eine dieser Ansichten, die l. c. ausgeführt ist, beweist dies zur Genüge. Sie ist indessen etwas zu willkürlich, um hier wiedergegeben zu werden.

Zur Beurtheilung des Wesens des Isomorphismus bieten die meisten Anhaltspunkte die Forschungen über die physikalischen Eigenschaften der Mischkrystalle.

Schon Frankenheim[1]), welcher neben „reinen Arten" von Krystallen „gemischte oder Zwischenarten" unterschied und diese als „krystallisirte Verbindungen von zwei oder mehreren isomorphen Körpern in sehr verschiedenen, vielleicht jedem Verhältnisse" definirte, versuchte das Wesen dieser Mischungen zu ergründen. „Da die gemischten Arten", sagt er l. c., S. 258, „sich in ihren physischen Eigenschaften wie homogene Körper zu verhalten scheinen, so nimmt man in ihnen, wie bei flüssigen Verbindungen von Alkohol oder Salzen mit Wasser, eine moleculäre Verbindung, d. h. eine innige Durchdringung der Bestandtheile an." Der Gedanke ist nicht hinreichend scharf zum Ausdruck gebracht und entbehrt nicht eines Widerspruches mit der unmittelbar vorangehenden Vermuthung einer Mischarbeit „in vielleicht jedem Verhältnisse". Doch ist der Vergleich mit gemischten Flüssigkeiten durchaus treffend, wenn er auch erst viel später durch die Ansichten des Herrn van't Hoff über „feste Lösungen" [2]) wiederum Aufnahme fand. Dass Frankenheim das Richtige meinte, ist aus seinen weiteren Ausführungen ersichtlich, namentlich aus den beiden zusammenfassenden Sätzen: „1. Nur die reinen Arten sind homogen, nur sie haben eine eigenthümliche Krystallform" und „2. Die Krystalle der gemischten Arten sind regelmässige Gruppirungen der Krystalle der reinen Arten" (l. c. S. 260).

[1]) Journ. f. pr. Chem. 1842, 26, 257. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, 5, 322.

Zu den „festen Lösungen“ rechnet Herr van't Hoff allerdings nicht nur isomorphe Mischungen, sondern auch jene eigenthümlichen Mischkrystalle, bestehend „aus ganz verschiedenen Bestandtheilen“, welche Herr O. Lehmann näher beschrieben hat[1]), ferner die farbigen Minerale, deren Substanz an sich farblos ist u. s. w. Im Gegensatz zu Frankenheim nimmt er in allen diesen Fällen Homogeneïtät an, was schwer verständlich ist, wenn damit das innigere molekulare Gefüge und nicht das unserer immerhin rohen Wahrnehmung Zugängliche gemeint sein soll.

Von Bedeutung sind die Ansichten, welche Herr O. Pettersson bei Gelegenheit seiner Studien über die Molekularvolume von Sulfaten und Selenaten zum Ausdruck brachte[2]) und die hier wörtlich angeführt zu werden verdienen:

„Ueber die Art und Weise, in welcher die Vertretung isomorpher Stoffe stattfindet, kann man verschiedene Ansichten haben. Entweder nimmt man an, dass die Vertretung innerhalb des Moleküls geschehe, so dass zwei isomorphe Stoffe sich Atom für Atom ersetzen können bei dem Aufbau des Moleküls einer chemischen Verbindung, oder man erklärt auch die Vertretung der Bestandtheile als ein Zusammenkrystallisiren von Molekülen, die zwei verschiedenen chemischen Verbindungen angehören. In diesem Falle wird z. B. ein Alaunkrystall, der sich in einer gemischten Lösung von Schwefelsäure- und Selensäurealaun gebildet hat, nicht als homogener Körper zu betrachten sein, sondern man muss sich die Entstehung desselben so denken, dass, um den Krystallkern herum, sich abwechselnd Schichten von Schwefelsäure- und Selensäurealaun abgesetzt hätten. . . . Wenn der Isomorphismus der Salze nur in einem Zusammenkrystallisiren derselben bestände, könnte man erwarten, dass das Volumen des auskrystallisirten Products proportional dem grösseren oder geringeren Gehalt an Selensäure continuirlich zunehmen oder abnehmen würde, wenn dagegen der Isomorphismus der Schwefelsäure- und Selensäureverbindungen in einer wirklichen Vertretung der Atomgruppe SO_4 durch SeO_4 innerhalb des Moleküls bestände, so wäre es möglich, da das Molekül jedes Schwefelsäurealauns durch ein ganz bestimmtes Volumen charakterisirt ist, dass dieses Volumen unverändert bliebe, auch wenn ein Theil der Schwefelsäure von Selensäure ersetzt wäre, bis zu einer bestimmten Grenze, wo die Menge der Selensäure hinreichend gross geworden, um dem Alaun die Eigenschaften und das charakteristische Volumen des Selensäurealauns mitzutheilen.“ Die Versuche mit den gemischten Alaunen, sowie mit Lithiumsulfat und -selenat ergaben Herrn Pettersson eine continuirliche Zunahme des Molekularvolums mit der Zunahme an Selenat und eine meist ausgezeichnete Uebereinstimmung der beobachteten Volume mit den auf Grund der Annahme eines Zusammenkrystallisirens der Salze berechneten. Man darf daher ohne Bedenken den Worten, mit welchen er seine Untersuchung schliesst, beistimmen: „Insofern es erlaubt ist, von der Raumerfüllung der chemischen Verbindungen auf die Natur des Isomorphismus derselben zu schliessen, wage ich die Vermuthung auszusprechen, dass der Isomorphismus der Selensäure- und Schwefel-

---

[1]) Molekularphysik, 1 (1888), 427, 658; z. B. Salmiak und Eisenchlorid, Salmiak und Nickelchlorür, Tetramethylammoniumjodid und Chrysoïdinchlorhydrat u. s. w. — [2]) Ber. chem. Ges. 1876, 9, 1676.

säureverbindungen in einem innigen Zusammenkrystallisiren derselben besteht."

Der Frage über die Natur des Isomorphismus suchten mehrere Forscher, namentlich Herr Mallard[1]), von einer anderen Seite beizukommen und machten die experimentellen Erfahrungen über das optische Verhalten isomorpher Mischungen zum Ausgangspunkte theoretischer Behandlungen. Herrn Pockels[2]) gebührt das Verdienst, an der Hand des vorliegenden Beobachtungsmaterials die zwei möglichen Hypothesen einer eingehenden Prüfung unterzogen zu haben.

Die beiden Hypothesen charakterisirt er wie folgt:

„I. Eine isomorphe Mischung ist vergleichbar einer Mischung verschiedener Flüssigkeiten oder einer Lösung, d. h. die einzelnen Moleküle der gemischten Substanzen vertreten sich gegenseitig beim Aufbau des Krystalles, oder, den Krystallstructurtheorieen gemäss ausgedrückt, an Stelle der Moleküle des dem Mischkrystall entsprechenden regelmässigen Punktsystems befinden sich in regelloser Vertheilung Moleküle der verschiedenen gemischten Substanzen."

„II. Ein Mischkrystall ist aus sehr kleinen Krystallindividuen oder sehr dünnen Schichten der verschiedenen ihn zusammensetzenden isomorph krystallisirten Substanzen, die mit gleicher krystallographischer Orientirung an einander gelagert sind, aufgebaut, wie es im Groben bei der isomorphen Fortwachsung der Fall ist."

„Nach der Hypothese I, welche den z. B. von van't Hoff vertretenen Vorstellungen über „feste Lösungen" entspricht, ist ein Mischkrystall optisch homogen, während dies nach der Anschauung II streng genommen nicht der Fall ist; bei der letzteren muss vorausgesetzt werden, dass die Dimensionen der einzelnen Krystallfragmente der reinen Substanzen klein gegen die Wellenlänge des Lichtes sind, damit wenigstens die der Beobachtung entsprechende scheinbare Homogeneïtät der Mischkrystalle erklärt wird. Der Unterschied, welcher aus diesen beiden Anschauungen für die Behandlung unseres Problems resultirt, ist folgender."

„Nach I. findet die Lichtbewegung in jedem Punkte des Mediums nach einem und demselben Gesetze statt, welches von den Gesetzen der Lichtbewegung in den Krystallen der componirenden Substanzen verschieden ist; nach II. dagegen erfolgt die Lichtbewegung an verschiedenen Stellen des Mischkrystalles nach verschiedenen Gesetzen, nämlich (ausser in Punkten der Grenzflächen verschiedenartiger Krystalltheilchen) bald nach dem für den einen, bald nach dem für den anderen reinen Krystall gültigen. Man kann auch kurz sagen: nach Hypothese I ist die Mischung so innig, dass sie bereits innerhalb der Wirkungssphäre der bei der Lichtbewegung wirksamen Kräfte homogen ist; nach II. dagegen sind die Theilchen der gemischten reinen Substanzen sehr gross gegen jene Wirkungssphäre, wenn auch noch klein gegen die Lichtwellenlänge."

„Da hiernach der Unterschied gewissermaassen nur ein quantitativer ist, so schliessen die Hypothesen I und II einander keineswegs nothwendig

---

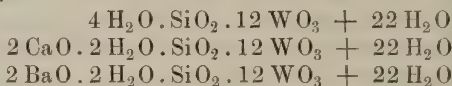
[1]) Ann. des mines 1876 (7), **10**, 175 ff.; ibid. 1881 (7), **19**, 256 ff.; Bull. soc. minér. de Fr. 1880, **3**, 3; ibid. 1881, **4**, 71. — [2]) N. Jahrb. f. Min. 1892; Beil.-Bd. **8**, 117.

aus; vielmehr wäre es ganz wohl denkbar, dass die Wahrheit in der Mitte läge und beide Anschauungen in Grenzfällen zutreffen."

Das Ergebniss der Untersuchung des Herrn Pockels ist, dass mehrfach beide Arten von Berechnungen mit den Beobachtungen übereinstimmen, in gewissen Fällen passt aber entweder die eine oder die andere besser, so dass eine Entscheidung zu Gunsten einer der beiden Hypothesen nicht getroffen werden konnte und der genannte Forscher der Ansicht ist, dass hierfür neues genaues Beobachtungsmaterial gesammelt werden müsse.

Nicht direct als Erklärung für das Wesen des Isomorphismus, sondern für das Zustandekommen isomorpher Körper führte schon H. Kopp die Thatsache an, dass Kalium und Natrium, welche in ihren einfachen Verbindungen niemals isomorph sind, sich ohne Aenderung der Gestalt der resultirenden Verbindung vertreten können, wenn diese sonst analog zusammengesetzten Verbindungen complicirte sind. Er führte diese Erscheinung auf den Umstand zurück, dass ein Natriumatom seine von dem Kaliumatom abweichende Individualität in einer grossen Molekel nicht zur Geltung bringen kann (vergl. S. 119). Als Beispiel hierfür bezeichnete er die Aluminiumalaune der beiden genannten Alkalimetalle, Verbindungen, welche mit Recht allgemein für isomorph gelten.

Aehnliche Fälle hob ein Jahr später (1864) Herr Ch. de Marignac hervor. Er verglich (siehe S. 272) die ähnlichen Gestalten einer Silicowolframsäure und ihre unter sich isomorphen Salze des Calciums und Baryums, d. h.:



$$4\,H_2O\,.\,SiO_2\,.\,12\,WO_3 + 22\,H_2O$$
$$2\,CaO\,.\,2\,H_2O\,.\,SiO_2\,.\,12\,WO_3 + 22\,H_2O$$
$$2\,BaO\,.\,2\,H_2O\,.\,SiO_2\,.\,12\,WO_3 + 22\,H_2O$$

Der genannte Forscher bemerkt dazu: „On doit remarquer l'isomorphisme parfait de ces sels acides de baryte et de chaux avec l'acide silicotungstique rhomboédrique. Ces composés renferment tous la même quantité d'eau de cristallisation, en sorte que l'on pourrait voir dans ces faits un exemple d'isomorphisme entre l'eau, la baryte et la chaux. Cependant cet isomorphisme parait bien peu probable si l'on remarque que la composition atomique de l'eau n'est point en réalité semblable à celle de la baryte ou de la chaux. Il me semble que cette analogie de formes doit être expliquée par une autre cause . . . . C'est que deux composés renferment un élément, ou un groupe d'éléments communs qui en forme de beaucoup la plus grande partie en poids, peuvent être isomorphes quand bien même les éléments par lesquels ils diffèrent n'ont pas une constitution atomique semblable [1])."

Die von Herrn de Marignac beobachteten Thatsachen passen so gut in die Kategorie derjenigen Erscheinungen, die hier unter Morphotropie zusammengefasst worden sind, dass der ausgezeichnete Genfer Forscher sie unzweifelhaft dazu gerechnet hätte, wären ihm die erst ein Jahr später (1865) erschienenen Untersuchungen des Herrn Hiortdahl über „partielle Isomorphie" (siehe S. 225) bereits bekannt gewesen.

Es beruht aber gewiss auf einem Missverständniss, wenn Herr

---

[1]) Ann. chim. phys. 1864 (4), 3, 38.

Daniel Klein[1]) die soeben wiedergegebenen Ansichten des Herrn de Marignac mit heranzieht, um seinen neuen Begriff „isomorphisme de masse“ zu begründen, welchen er dem üblichen, von ihm „isomorphisme de constitution“ genannt, gegenüberstellt. Seine Definitionen lauten:

„1. Deux composés sont dits isomorphes lorsqu'ils présentent la même forme cristalline, et peuvent cristalliser en proportion quelconque dans les mêmes cristaux.“

„2. Deux composés isomorphes possèdent une constitution chimique semblable (*isomorphisme de constitution*), ou sont formés pour la plus grande partie de mêmes éléments ou d'éléments de fonction chimique analogue (*isomorphisme de masse*).“

Der Massenisomorphismus besteht nach Herrn D. Klein lediglich bei Körpern, welche bis auf zwei oder drei Einheiten dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen. Belegt wird der neue Satz durch folgende Paare von Verbindungen:

(a_1)	Silicowolframsäure,	$4\,H_2O\,.\,SiO_2\,.\,12\,WO_3 + 29\,H_2O$
(b_1)	Borowolframsäure,	$B_2O_3\,.\;9\,WO_3 + 24\,H_2O$
(a_2)	Diammoniumborowolframat,	$2\,(NH_4)_2O\,.\,B_2O_3\,.\,9\,WO_3 + 19\,H_2O$
(b_2)	Ammoniummetawolframat,	$(NH_4)_2O\,.\,4\,WO_3 + 8\,H_2O$
(a_3)	Baryummetawolframat,	$BaO\,.\,4\,WO_3 + 9\,H_2O$
(b_3)	Baryumborowolframat,	$2\,BaO\,.\,B_2O_3\,.\,9\,WO_3 + 18\,H_2O$

Die procentische Zusammensetzung berechnet sich für:

(a_1)		(b_1)	
SiO_2	1,74	B_2O_3	2,72
$12\,WO_3$	80,98	$9\,WO_3$	80,61
$33\,H_2O$	17,28	$24\,H_2O$	16,67

(a_2)		(b_2) gefunden	
$2\,(NH_4)_2O$	3,99	$(NH_4)_2O$	4,05
B_2O_3	2,69	—	—
$9\,WO_3$	80,18	$4\,WO_3$	83,00
$19\,H_2O$	13,14	$8\,H_2O$	12,93

---

[1]) Compt. rend. 1882, **95**, 781 und Bull. soc. minér. de Fr. 1882, **5**, 260 bis 266. Vergl. auch mein Referat in Zeitschr. f. Kryst. 1884, **9**, 408, wo des Verfassers falsche Schreibweise der Formeln und falsche Berechnung der procentischen Zusammensetzung berichtigt sind. — Beiläufig sei hier bemerkt, dass Herr Klein die krystallographischen Angaben des Herrn Scheibler (Journ. f. prakt. Chem. 1861, **83**, 273 bis 332) über die Metawolframate mehrfach irrig wiedergiebt. Während dort die Salze des Kaliums und Natriums als wahrscheinlich regulär bezeichnet werden, sind sie bei Herrn Klein als tetragonal aufgeführt; das dort unbestimmt gebliebene Zinksalz wird in der französischen Arbeit mit dem Nickel- und dem Kobaltsalze zusammen in eine gemeinsame monokline Gruppe eingereiht, obwohl das Kobaltsalz von Herrn Scheibler für tetragonal gehalten worden ist u. dergl. mehr. Freilich hat neuerdings Herr Wyrouboff (Bull. soc. franç. de minér. 1892, **15**, 63 bis 96) manche Angabe des Herrn Scheibler corrigirt, das tetragonale System für das Kalium- und das Natriumsalz, das monokline für das Zinksalz, aber auch das rhombische für das Kobaltsalz festgestellt; das Alles vermochte jedoch Herr Klein nicht zehn Jahre im Voraus zu wissen.

(a_3)		(b_3)	
BaO	12,31	2 BaO	10,98
—	—	B_2O_3	2,51
$4 WO_3$	74,66	$9 WO_3$	74,88
$9 H_2O$	13,03	$18 H_2O$	11,53

Neben dieser Aehnlichkeit in der procentischen Zusammensetzung „à deux ou trois unités près“ findet sich nirgends in seinen Mittheilungen ein Beweis geometrischer Aehnlichkeit der mit einander verglichenen Körper und ebenso wenig eine Erwähnung eines Zustandekommens von Mischkrystallen, wiewohl Herr Klein diese Eigenschaft in den ersten Punkt seiner Definition aufnimmt. Endlich ist in keinem Falle ersichtlich, dass der grösste Theil der Molekel der beiden ein Paar bildenden Körper „aus Elementen von analoger chemischer Function“ besteht. Will man dem Einführer des Begriffes „Massenisomorphismus“ dennoch soviel Glauben schenken, dass man, ohne einen Beweis von ihm zu fordern, die Gestalten je zweier Körper für sehr ähnlich oder „isomorph“ annimmt, so dürften diese Aehnlichkeiten bei so abweichend zusammengesetzten Körpern höchstens auf sogenannten Isogonismus zurückzuführen sein, d. h. auf zufällige Aehnlichkeiten der Krystallmolekeln, wie sie bei den heterogensten regulären und, wenngleich seltener, auch anderen Systemen angehörenden Körpern vorkommen. Jedenfalls besteht zwischen den „massenisomorphen“ Verbindungen des Herrn Klein und den oben erwähnten chemisch verwandten Körpern, die Herr de Marignac mit einander krystallographisch und chemisch verglich, ein himmelweiter Unterschied. Zu der letzteren Kategorie von Verbindungen gehören auch die von Herrn Dufet studirten gestaltähnlichen Subphosphate und Pyrophosphate, welche denn auch bei morphotropen Körpern gebührende Erwähnung gefunden haben (siehe S. 270), obwohl Herr Dufet den Irrthum begeht, die von ihm selbst erforschten Fälle nicht nur mit denen von Herrn de Marignac beschriebenen in Parallele zu setzen, sondern auch mit denen von Herrn D. Klein, ohne zureichende Beweise, geschilderten [1]).

Die auffallende Abneigung mancher Forscher gegen eine scharfe Unterscheidung zwischen dem eigentlichen Isomorphismus und anderen abweichenden Erscheinungen soll hier nicht besprochen werden [2]). Merkwürdig ist namentlich der Standpunkt, den Herr Wyrouboff mit seinem geometrischen, chemischen und optischen Isomorphismus einnimmt; seine Leugnung der Rolle, welche recht verbreiteten labilen heteromorphen Modificationen bei der Bildung von Mischkrystallen zukommt; seine Vorliebe für die Annahme einer Mischbarkeit von Körpern mit abweichenden geometrischen Constanten, verschiedenartigem Habitus ihrer Krystalle, ja mit verschiedener Symmetrie und also für die Ausdehnung des Iso-

---

[1]) Bull. soc. franç. de minér. 1886, **9**, 210. — [2]) Siehe z. B. Wyrouboff, Bull. soc. minér. de Fr. 1879, **2**, 91 und die sich daran knüpfenden Bemerkungen (Lecoq de Boisbaudran, Cornu, Jannettaz, Dufet), ibid. S. 103 und 140; Derselbe, Bull. soc. franç. de minér. 1886, **9**, 102 nebst Erwiderungen (Mallard, Friedel); Derselbe, ibid. 1892, **15**, 96; Mallard, Bull. soc. minér. de Fr. 1884, **7**, 349 ff. u. s. w.

morphismus über die Grenzen der Krystallsysteme hinaus[1]). Das Alles wäre nur dazu angethan, eine unlösbare Verwirrung in den Begriffen hervorzurufen, das Festgestellte zu erschüttern, um wieder von vorn anzufangen, aus chaotischen Zuständen durch differenzirende, systematisirende Sichtung des Materials eine Ordnung zu schaffen, widerstrebte es der Mehrzahl der auf diesem Gebiete thätigen Forscher nicht, den gewonnenen festen Boden zu verlassen, um einigen neuen abweichenden, aber auch nicht immer verbürgten Thatsachen zu Liebe die erkannten Gesetzmässigkeiten für unzutreffend zu erklären.

Die Abweichungen brauchen weder geleugnet, noch verschwiegen, noch zwangsweise angepasst und durch forcirte Scheinerklärungen in ein System, in welches sie nicht hinein gehören, eingereiht zu werden. Unsere Erkenntniss ist an ihr Ziel noch nicht angelangt und so brauchen wir es denn auch nicht zu scheuen, in ihr Lücken anzuerkennen, deren Ausfüllung nur durch weiteres von Voreingenommenheit freies Forschen erreicht werden kann.

Dass eine Differenzirung der Erscheinungen, mit denen sich die physikalische Chemie der Krystalle befasst, schon jetzt möglich und geboten ist, wird jeder Unbefangene zugeben, ob wir aber bereits gegenwärtig an eine alle Erscheinungen umfassende Klassification denken dürfen, mag dahingestellt bleiben. Allzu leicht könnte man dabei in einen starren Schematismus gerathen und Erscheinungen voraussagen, deren Existenz durchaus keine Naturnothwendigkeit ist.

Immerhin ist es nicht unangebracht, eines von Herrn O. Lehmann[2]) herrührenden Versuches in dieser Richtung zu gedenken, welcher als Ergebniss seiner Forschungen über Mischbarkeit verschiedener, chemisch wohl definirter Substanzen anzusehen ist.

Die Klassification des Herrn Lehmann ist folgende:

„I. Isomorphe (d. h. morphotrop nahe verwandte) Körper. Es bilden sich Mischkrystalle, entweder in allen Mischungsverhältnissen oder wenigstens bis zu gewissen Grenzen. Schichtkrystalle entstehen im Allgemeinen nicht von selbst aus gemengten Lösungen, sondern nur beim Einbringen eines Krystalles der einen Substanz in eine Lösung der anderen.

„II. Morphotrop (entfernt) verwandte Körper. Wenn ... es gestattet wird, aus den wenigen Beobachtungen eine Regel zu formuliren, so kann man sagen: Es bilden sich in diesem Falle aus gemischten Lösungen sowohl Mischkrystalle wie Schichtkrystalle, aber erstere nicht in allen Verhältnissen.

„III. Einfache Salze und Doppelsalze .... Die Aehnlichkeit kann man sich dadurch bedingt denken, dass die physikalischen Moleküle des Doppelsalzes aus den Molekülen des einfachen Salzes in der Weise entstehen, dass einzelne der das physikalische Molekül zu-

---

[1]) Es ist vielleicht nicht uninteressant, darauf hinzuweisen, dass diese Annahme einer Isomorphie und Zusammenkrystallisation von Körpern verschiedener Systeme in Herrn Pasteur bereits im Jahre 1848 einen entschiedenen Gegner fand, was er deutlich zum Ausdruck brachte in einer gegen die Ansichten Aug. Laurent's gerichteten Kritik. Vergl. Ann. chim. phys. 1848 (3), **23**, 294. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1887, **1**, 17.

sammensetzenden chemischen Moleküle durch solche des zweiten Salzes ersetzt werden, dass also . . . die Doppelsalze den einfachen Salzen nicht chemisch, sondern physikalisch morphotrop verwandt sind. — Es bilden sich in diesen Fällen Mischkrystalle in sehr beschränktem Verhältniss und Schichtkrystalle.

„IV. Salze mit verschiedenem Krystallwassergehalt... Solche Salze stehen ebenfalls wie die vorigen im Verhältniss physikalischer Morphotropie, doch nicht in allen Fällen im strengen Sinne. Beobachtet sind nur Schichtkrystalle. (Anm. Man könnte die Moleküle wasserhaltiger Salze als Eismoleküle betrachten, in welchen einzelne Moleküle H_2O durch Moleküle des Salzes ersetzt sind.)

„V. Physikalisch isomere Modificationen desselben Körpers . . . . Physikalisch metamere Modificationen kann man entstanden denken durch Ersetzung einiger chemischer Moleküle durch gleichartige aber anders orientirte; physikalisch polymere besitzen wenigstens insofern eine gewisse Aehnlichkeit, als nach der Theorie der physikalischen Isomerie ihre physikalischen Moleküle aus denselben chemischen zusammengesetzt sind. Beobachtet sind nur Schichtkrystalle und orientirte Stellung bei der Umwandlung.

„VI. Chemisch verschiedene Körper, die in gewisser Beziehung stehen . . . Es bilden sich nur Schichtkrystalle und die Bildung solcher gelingt im Allgemeinen nur unter besonders günstigen Verhältnissen (z. B. Jod und Jodblei u. s. w.).

„VII. Chemisch völlig verschiedene Körper . . . Es handelt sich hierbei ebenfalls nur um Schichtkrystalle (z. B. Quarz und Kalkspath u. s. w.).

„Es wäre hiernach zu schliessen, dass eine gelöste Substanz den Sättigungspunkt in Bezug auf Krystalle einer fremden Substanz um so eher erreichen kann, je näher die beiden Körper ihrer chemischen Zusammensetzung nach verwandt sind, dass indess auch völlige Verschiedenheit die Möglichkeit der Bildung von Misch- und Schichtkrystallen nicht ganz ausschliesst. Es stände somit das Verhalten chemisch ähnlich constituirter Körper, Misch- und Schichtkrystalle zu bilden, in gewisser Analogie damit, dass sich solche in der Regel auch in dem gleichen Lösungsmittel lösen, wovon bekanntlich aber ebenfalls da und dort Ausnahmen zu finden sind. Bildung solcher combinirter Krystalle lässt also nicht mit Zuverlässigkeit, sondern nur mit einiger Wahrscheinlichkeit auf analoge chemische Constitution Schlüsse ziehen.“

Bei obiger Klassification sind, wie man sieht, die geometrischen oder morphologischen Verhältnisse bei Seite gelassen worden. Es lässt sich aber erkennen, dass die Gruppe I den isomorphen und isodimorphen Körpern entspricht; dass die Gruppen II bis V im Abschnitt „Morphotropie“ Erwähnung gefunden haben, wobei die Gruppen III und IV auch wohl die Erscheinung, die von Herrn Muthmann unter der Bezeichnung Symmorphismus (S. 287) belegt worden ist, umfassen würden. Die Gruppen VI und VII endlich haben mit den hier behandelten Erscheinungen wenig zu schaffen, da bei ihnen von „Beziehungen zwischen Krystallgestalt und chemischer Zusammensetzung“ nicht die Rede sein kann.

Die vorstehenden Darstellungen der „Ansichten und Erklärungen“ würden mit Recht als den gegenwärtigen Stand der Forschungen auf dem Gebiete der physikalischen Chemie der Krystalle nicht erschöpfend wiedergebend gelten dürfen, wenn sie eine weitere, freilich nur wenige Vertreter zählende Richtung unberücksichtigt liessen. Diese Richtung erstrebt nichts Geringeres, als die Lösung der Frage von der Ableitung der Krystallgestalt der Körper aus der Formel, welche ihre Zusammensetzung ausdrückt; sie erstrebt mit anderen Worten das Endziel, welches die mühsame Forschung nach den Gesetzen von dem Zusammenhange der Krystallgestalt und der chemischen Zusammensetzung in weiter, nebelhafter, vielleicht niemals zu erreichender Ferne erblickt.

Wie bei einer chemischen Analyse dem aus der Differenz bestimmten Bestandtheil sämmtliche unvermeidlichen Fehler anhaften; wie bei der Berechnung der Formel eines Minerals von complicirter Zusammensetzung mit der Methode der successiven Ausscheidung jener einfacheren Verbindungen, welche als Componenten wahrscheinlich sind oder vermuthungsweise angenommen werden, nicht selten schliesslich ein Rest mit unwahrscheinlicher Zusammensetzung zurückbleibt; so wird die erwähnte Forschungsrichtung in ihren Resultaten dadurch bedenklich getrübt, dass sich in ihr alle Fehler einer Reihe verschiedenartiger Hypothesen, deren sie zu ihrer Stütze bedarf, häufen und ihr das Kennzeichen des noch in viel höherem Grade Hypothetischen aufprägen. Die Hülfsannahmen betreffen sowohl die Structur des Krystalls als auch der chemischen Molekel. Zu diesem Uebelstande treten noch hinzu alle die oben mehrfach hervorgehobenen Nachtheile der bei isomorphen wie morphotropen Körpern von manchen Forschern beliebten Willkür in der Wahl der krystallographischen Constanten, der an den Zahlen vorgenommenen, auf den einzelnen Fall zugeschnittenen arithmetischen Operationen, zum Zwecke eines Vergleiches oft nicht vergleichbarer Dinge.

Hauptvertreter und wohl auch Begründer dieser Richtung ist Herr A. Schrauf. In einer Reihe von Arbeiten [1]) ist er bestrebt gewesen, durch Zuweisung bestimmter axialer Lagen an die Atome chemischer Molekeln die den Substanzen entsprechenden krystallographischen Grundformen abzuleiten. Seine Ausführungen bezeichnet er selbst als die „Hypothese der intramolekularen Orientirung der Atome“. Er findet [2]) eine Anzahl Gesetzmässigkeiten bei verschiedenen, etwas eigenartigen morphotropen Reihen und nimmt an, dass die in eine Verbindung durch Substitution oder Addition eintretenden oder hinzutretenden Atome, welche ihre morphotrope Wirkung in einer gewissen Axe ausüben, auch örtlich an diese Axe gebunden sind. Die Ermittelung der Gesetzmässigkeiten [3])

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 1884, 9, 265 bis 277; ibid. 481 bis 485; N. Jahrb. f. Min. 1886, 1, 234. Uebrigens bekenne ich, die erste Arbeit desselben Verfassers: „Physikalische Studien, Wien 1867“ nicht studirt zu haben; ebensowenig die Arbeiten der Herren J. D. Dana (Amer. Journ. sci. 1867 (2), 44, 89 und 252) und Hinrichs' Atomechanik. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1884, 9, 264 bis 277. — [3]) Es wird z. B. eine Regel folgendermaassen zum Ausdruck gebracht: „Krystalle jener Verbindungen CHO, welche eine gleiche oder multiple Anzahl der Atome C und H oder C und O enthalten, besitzen in der Mehrzahl der Fälle je zwei nahe gleichwerthige Parameter, deren relatives Grössenverhältniss im Mittel durch 1,00 : 1,02 ausgedrückt werden kann.“ In der darauf folgenden, mit $C_n H_n$ überschriebenen Tabelle figurirt als erstes Glied $C_2 H_4 N O_2$ (!) Tartramid.

wird durch die üblichen „Rechenoperationen“ unterstützt, welche unfehlbar zum gewünschten Ergebniss führen. Da es sich nicht um völlige Ausgleichung zweier Werthe handelt, sondern um ein Erzielen von Aehnlichkeiten, welche einen Vergleich zulassen, so genügen natürlich Operationen mit verhältnissmässig einfachen Zahlen, z. B. den fünf ersten ganzen Zahlen und Brüchen, wie $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{4}$, $\frac{5}{8}$. Weitere von der Rechnung unabhängige „Operationen“ bestehen in einem beliebigen Auseinanderreissen der in einer Verbindung anerkannten Atomgruppen in ihre Atome. So werden beim tetragonalen Erythroglucin, $C_4H_6(OH)_4$, zwei Gruppen C_2O_2 und daneben H_{10} unterschieden, den ersteren Stellungen an den beiden Nebenaxen, H_{10} dagegen an der Hauptaxe zugewiesen (l. c. S. 269). Die intramolekulare Orientirung der Atome im hexagonal hemimorphen Tolylphenylketon, $C_6H_5 . CO . C_6H_4CH_3$, stellt sich Herr Schrauf in der Weise vor, dass an jedem Ende der drei Nebenaxen je zwei C-Atome gelagert sind, dass aber die Enden der Hauptaxe (Hemimorphieaxe) von H_5CO bezw. H_4CH_3 eingenommen werden (l. c. S. 271). — Valenz und Zahl der Atome werden aber nicht ausser Acht gelassen und es wird daran erinnert, dass schon Herr J. D. Dana „bewiesen“ habe, „dass die Existenz tetragonaler und hexagonaler Formen durch die Zahl 4 oder 3 der Atome des negativen Elementes bedingt ist“, wobei freilich der diesen Beweis wieder einschränkende Satz folgt: „dass jedoch diese Atomzahl auch Formen anderer Symmetrie hervorzurufen vermag“ (l. c. S. 270). Bei genauer Betrachtung würde sich natürlich herausstellen, dass hexagonale und tetragonale Formen auch ohne die Zahl 3 bezw. 4 zu Stande kommen können, sei es denn, dass man einer solchen Gesetzmässigkeit zu Liebe die betreffenden Formeln mit der geeigneten Zahl multiplicirte. — Herr Schrauf findet auch den Hemimorphismus des Turmalins „ebenfalls erklärbar durch die antithetische Lagerung der trivalenten Elemente B_2 und Al_4, welche (ohne Rücksicht auf die übrigen Elemente) man längs der Hauptaxe gelagert annehmen kann“. „Die Anzahl der Atome“, heisst es dann weiter, „würde erklärlich machen, warum am antilogen Pole die zweimal steileren Flächen gegenüber der Entwickelung des analogen Poles dominiren“ (!) (l. c. S. 271) [1].

Für die „Rechenoperationen“ des Herrn Schrauf möge ein Beispiel angeführt werden, welches für die Regel gilt:

„Einzelne Verbindungen besitzen je zwei Parameterwerthe, welche der Atomzahl zweier im Körper vorhandenen Grundstoffe genau proportional sind“ (l. c. S. 274). Man beachte das Wort „genau“ und vergleiche damit folgende Rechnung:

„$C_{15}H_{20}O_4$, Metasantonsäure		0,7673	: 1 :		0,9606
	=	2 (0,3836)	: 1 :	$\frac{1}{2}$	(1,9212)
		1			5,008
		O_4			H_{20}“

[1]) Hierbei werde ich unwillkürlich an einen angehenden organischen Chemiker erinnert, der mir Krystalle einer Substanz aus der Fettreihe zum Messen überbrachte und dabei den bemerkenswerthen Ausspruch that, dass man bei aromatischen Verbindungen wohl einer eingehenden krystallographischen Untersuchung enthoben sei, da sie ja doch wohl alle hexagonal krystallisiren müssen. So hatte der junge Mann das Benzolschema des Herrn Kekulé aufgefasst! Würde sich dieser Gedanke nicht vielleicht zum Ausgangspunkt tiefsinniger theoretischer Betrachtungen empfehlen?

Mit anderen Worten, um das Verhältniss der Atomzahl von O und H, d. h. $4:20 = 1:5$, zu erreichen, wird einfach eine der Axen (c) viermal so gross genommen, als sie sich aus der Grundform, welcher der Habitus des Krystalls zu Grunde liegt, ergeben hat. Es ist leicht einzusehen, dass, wenn diese Axe etwa 0,63 bis 0,64 oder 0,75 bis 0,77 betragen hätte, man dasselbe Ergebniss durch Multiplication mit 6 bezw. 5 zu erreichen haben würde. Sonst hätte man sich durch „Operationen" an beiden Axen unter Anwendung von Brüchen behelfen können. — Wenn Herr Schrauf ferner der Meinung ist, dass er im Stande ist, aus den geometrischen Constanten eines Körpers diejenigen „verwandter Gebilde" mit Hülfe seiner „Atometer" (Grösse der Atome) abzuleiten und dadurch für die Richtigkeit seiner Zahlenmanipulationen eine Controle zu erhalten (vergl. l. c. S. 275 und 276), so dürfte er in einem Irrthum befangen sein, denn seine Rechnungen drehen sich im Kreise. Auch in einer späteren Vertheidigung seiner Rechenmethode [1]) kommt er trotz Hinzuziehung der Werthigkeit der Atome und des noch grösseren Gewirres von Annahmen nicht weiter.

Eine auf ähnlichen Annahmen beruhende spätere Arbeit [2]) schliesst Herr Schrauf mit folgender Aufforderung an die Kritik:

„Die vorliegenden Zeilen werden ihren Zweck erfüllt haben, wenn sie vermöchten, eine auf Zahlen, nicht aber auf Worte basirte Discussion über die angeregten Fragen in Fluss zu bringen."

Derjenige, der sich darauf einlässt, würde stillschweigend die Richtigkeit der von Herrn Schrauf befolgten Principien und Methoden anerkennen. Von Seiten der exacten Forschung kann ihnen aber nur Willkürlichkeit zuerkannt und offene Zurückweisung zu Theil werden.

Von gleichem Streben beseelt, die Gestalt aus der chemischen Formel abzuleiten, ist neuerdings auch Herr Fock aufgetreten [3]). Seine Methode unterscheidet sich indessen von jener des Herrn Schrauf dadurch, dass sie nicht rechnerisch, sondern constructiv ist und die Stereochemie zu Hülfe nehmen zu wollen scheint. Herr Becke [4]), welcher auf den ersten Aufsatz des Herrn Fock eine Kritik folgen liess, hat in demselben fundamentale thatsächliche Unrichtigkeiten nachgewiesen, welche den ganzen künstlichen Bau zum Zusammensturz bringen und seine Besprechung mit der zwar harten, aber nicht unverdienten Zurechtweisung geschlossen:

„Ich kann die Erörterung nicht schliessen, ohne meine Befürchtung auszusprechen, dass ein Forschungszweig, von dem ich glaube, dass er eine Zukunft vor sich hat, durch Arbeiten, wie die eben besprochene, in den Augen Vieler discreditirt werden dürfte."

Man mag in der That über den Werth und die zukünftige Bedeutung der neuen Richtung in der Chemie, der Stereochemie, verschiedener Ansicht sein; — Eines werden aber wohl Alle zugeben: dass man sich von ihrer Anwendung zur Klärung krystallographisch-chemischer Structurfragen in der Form, wie dies in den erwähnten Arbeiten geschieht, nur wenig Erfolg versprechen kann.

---

[1]) N. Jahrb. f. Min. 1886, 1, 234, veranlasst durch ein Referat des Herrn O. Mügge, ibid. 1886, 1, -7-. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 1884, 9, 433 bis 485. — [3]) Ibid. 1892, 20, 76 bis 84 und 434 bis 444. — [4]) Ibid. 1892, 20, 253 bis 258.

Die vorstehenden Ausführungen haben zwar gezeigt, dass die Ansichten über die Fragen, mit denen sich die physikalische Chemie der Krystalle befasst, noch nicht überall geklärt sind, dass manche der gegenwärtigen Erklärungsversuche als gezwungen und verfrüht gelten müssen; es darf aber nicht ausser Acht gelassen werden, dass eine systematische Durchforschung des in Rede stehenden Gebietes das Werk nur weniger, nur der letzten Jahre ist. Berücksichtigt man hierbei die vielen bereits erzielten schönen Resultate und dass manche schon lange geahnte Gesetzmässigkeit nunmehr einen präcisen Ausdruck gefunden hat, so wird man alle etwa noch nicht überwundenen Zweifel über eine erfolgreiche Entwickelung des Wissenszweiges, welchem vorstehende Blätter gewidmet sind, schwinden sehen und die Ueberzeugung gewinnen, dass die exacte Forschung auch fernere Siege erringen wird.

NACHTRÄGE.

S. 3, Anm. 1: Vor Herrn Sohncke und auch vor Bravais hatte Frankenheim in einer Reihe von Abhandlungen und selbstständigen Schriften (Crelle's Journ. 1832, **8**, 178 bis 186; Die Lehre von der Cohäsion. Breslau 1835, in 8°, S. 311; System der Krystalle. Breslau 1842, 194 S. in 4°-Sonderabdr. aus Nova Acta Acad. Nat. Cur. **19**, Abth. 2; vergl. ferner: Pogg. Ann. 1856, **97**, 337 und ibid. 1867, **132**, 632) Ansichten über die Krystallstructur entwickelt und zunächst 15, später 14 Krystallgruppen, welche sich in sechs Krystallsysteme vertheilen, unterschieden.

S. 6: Meiner Aeusserung gegenüber (Anm.), dass Salmiak aus wässerigen Lösungen in Oktaëdern krystallisirt, bemerkt Herr Retgers (briefl. Mitth.): „Dies ist nicht richtig. Es bildet der Salmiak, selbst in den bekannten Skeletten, keine Oktaëder, sondern „Trapezoëder". Dies wurde schon 1828 von Marx (Schweigg. Journ. **54**, 299) ganz ausführlich und überzeugend nachgewiesen, indem er zeigte, dass Oktaëder weder isolirt, noch an den Skeletten vorkamen, sondern die eigenthümlichen spitzen, unvollkommen ausgebildeten Ikositetraëder oder, wie er sie nennt, „Leucitpyramiden". An mikroskopischen Salmiakkrystallen kann sich Jeder überzeugen, dass die vierflächigen Zuspitzungen der Skelettäste viel zu spitz für das Oktaëder sind. — Diese wichtige Entdeckung von Marx scheint später in Vergessenheit gerathen zu sein. In den chemischen Lehrbüchern (z. B. Michaelis, 1884, **3**, 477; Gmelin-Kraut, 1872, **1**, 566) werden immer die Salmiakskelette als eine „Aneinanderreihung von kleinen Oktaëdern" beschrieben. Auch Herr Lehmann spricht leider überall wiederum von „oktaëdrischen Formen" des Salmiaks (z. B. Molek.-Phys. 1888, **1**, 427 etc.). Ich machte schon in Zeitschrift für physik. Chemie 1892, **9**, 312 darauf aufmerksam, dass die Salmiakskelette nicht als echte oktaëdrische Gebilde, wie z. B. bei Magnetit, Gold u. s. w., aufgefasst werden dürfen, und dass desshalb der Ausdruck „Umkehrung" auf der alten falschen Annahme beruht (l. c. S. 314, Anm. 1). — Den wichtigen Aufsatz von Marx finde ich nirgends erwähnt, obwohl die Figur 33 in Rammelsberg, Kryst.-phys. Chem. 1881, **1**, 247 offenbar Marx' Fig. 5 ist. — Dass am Salmiak Oktaëder niemals vorkommen, behaupte ich natürlich nicht: habe ich doch selbst aus aluminiumchloridhaltiger Lösung, NH_4Cl-Krystalle in Oktaëder-

form gezüchtet (l. c. S. 315, 316), wie sie wohl noch niemals so gross erhalten worden sind. Aus rein wässeriger Lösung bilden sich aber niemals Oktaëder."

S. 10: Frankenheim (Pogg. Ann. 1867, **132**, 632) erwähnt, dass er bereits 1832 (Crelle's Journ. **8**, 178 bis 186) die Bezeichnung der Krystallflächen durch die Indices angewendet habe, also dieselbe, welche später allgemein als die Miller'sche bekannt wurde. Die Indices erhält er durch Construction: er fällt vom Axenmittelpunkte auf eine Krystallfläche die Normale und von deren Fusspunkte wiederum Normalen auf die Axen. Die von dem Mittelpunkte und den Fusspunkten der letzteren Normalen bestimmten Axenabschnitte sind dann proportional den Miller'schen Indices der Krystallfläche.

S. 17: Herr le Bel (Bull. soc. chim. 1872 [2] **17**, 387 und Ber. chem. Ges. 1872, **5**, 391) fand, dass Amylaminalaun $(NH_3 . C_5H_{11})_2 Al_2 (SO_4)_4 . 24 H_2O$, welcher regulär krystallisirt und nach Schabus (Best. d. Kryst.-Gest. Wien 1855, S. 13) die Gestalten $\{111\}$ und $\{101\}$ aufweist, sowohl in Krystallen als auch in der Lösung circularpolarisirend („optisch activ") ist. —

S. 18: Das tetragonal trapezoëdrisch hemiëdrisch krystallisirende Strychninsulfat, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . H_2SO_4 . 6 H_2O$, bildet das einzige sonst noch bekannte Gegenstück zum Amylaminalaun, indem es ebenfalls in Krystallen und in Lösung optisch activ ist.

S. 35: Schwefel in triklinen Krystallen giebt Herr Ch. Friedel an zufällig erhalten zu haben, bei Gelegenheit einer Dampfdichtebestimmung nach Herrn V. Meyer's Verfahren. Die Krystalle sind unbeständig und wandeln sich leicht um (Bull. soc. chim. 1879 [2] **32**, 114). Sichere Beweise für die richtige Deutung des Systems fehlen. — Dass nach den Herren Fouqué und Michel-Lévy (l. c.) auch O. Silvestri in Gazz. chim. ital. 1873, **3**, 578 triklinen Schwefel beschreibt, beruht lediglich auf einem Missverstehen des im italienischen Original gebrauchten Ausdruckes „trimetrico", welcher rhombisch bedeutet, von den genannten Autoren aber mit „triclinique" übersetzt worden ist.

Herr H. M. Vernon beschreibt Philos. Mag. 1891 [5] **32**, 365 bis 370 eine neue angeblich rhombische Modification des Phosphors, welche aus der regulären durch langsame Abkühlung entstehen und sich durch rasche Abkühlung in sie umwandeln soll. Ihr Schmelzpunkt soll bei $45,3^0$, also um 1^0 höher als der der regulären ($44,3^0$) liegen und ihr spec. Gewicht bei 13^0 1,8272 — das der regulären bei derselben Temperatur ist 1,8177 — betragen. Diese „neue" Modification dürfte wohl zweifelhaft sein und ihre rhombische Form nicht erwiesen.

S. 36: Herr W. Prinz betrachtet die hexagonale Modification des Iridiums als zweifelhaft, wodurch auch die Dimorphie dieses Elementes fraglich sein würde (Compt. rend. 1893, **116**, 393).

S. 37: Herr Retgers (briefl. Mitth.) macht mich darauf aufmerksam, dass die von Herrn Carey Lea beschriebenen Modificationen des Silbers colloïdal, also amorph sind. Meine Schlussbemerkung wäre demnach zu streichen.

Herr Retgers (briefl. Mitth.) betrachtet, ohne im Princip die Möglichkeit des Auftretens zweier regulären heteromorphen Modificationen in Abrede stellen zu wollen, die Dimorphie der Ammoniumhaloïde als nicht erwiesen: „Dass der Salmiak, wie Herr Lehmann (Molek.-Phys. 1888, **1**, 792) angiebt, aus kalter Lösung in Skeletten, aus heisser in Würfeln krystallisirt, ist für die Dimorphie durchaus nicht beweisend. Es ist nur ein Beleg für die gewöhnliche Erscheinung einer verschiedenen Ausbildung derselben Substanz unter verschiedenen Bedingungen."

Herr S. L. Penfield (Amer. Journ. sci. 1892 [3] **43**, 22) hat gezeigt, dass $CsCl_2J$ dimorph ist: rhombisch und hexagonal-rhomboëdrisch.

Nach demselben Forscher (Amer. Journ. sci. 1892 [3] **44**, 311 und Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **2**, 420) sind dimorph:

$CsHgCl_3$	regulär,	rhombisch
$CsHgClBr_2$ . . .	„	„
$CsHgBr_3$	„	monoklin.

Ausserdem zeigen die beiden ersten Verbindungen Krystalle eines abweichenden Typus, die zwar auf das rhombische Axenverhältniss, jedoch meist nur mit sehr complicirten Indices bezogen werden können und ihrem Habitus nach von durchaus trikliner Symmetrie erscheinen. Möglicher Weise sind das Chlorid und das Chlorbromid trimorph.

S. 40: Die Herren Michel-Lévy und Munier-Chalmas (Bull. soc. franç. de Minér. 1892, **15**, 159) haben im Verlauf ihrer Untersuchungen über die „neuen Arten der Kieselsäure" festgestellt, dass die von ihnen mit den Namen Quarzin und Lutecin benannten Substanzen mit einander und mit Chalcedon identisch, optisch zweiaxig und positiv sind und beiläufig ein spec. Gewicht von 2,6 besitzen.

S. 41: Neben den beiden aufgeführten Modificationen des Zirkoniumdioxyds sind noch zwei neue zu erwähnen. Die eine ist nach den Darstellern, Herren Hautefeuille und Perrey (Compt. rend. 1890, **110**, 1038) rhombisch. Die zweite beschrieb Herr E. Hussak (N. Jahrb. f. Miner. 1892, **2**, 142 und 1893, **1**, 89) als ein in der Provinz São Paulo, Brasilien, von ihm entdecktes und Brazilit benanntes monoklines Mineral. Der genannte Forscher glaubte zunächst es mit einem Tantalo-Niobat zu thun zu haben; eine quantitative Untersuchung des Herrn C. W. Blomstrand ergab jedoch fast reines Zirkoniumdioxyd (96,52 Proc.). Vielleicht ist die rhombische Modification der beiden französischen Forscher identisch mit Brazilit; vielleicht gehören dazu auch die rhombischen oder monoklinen Krystalle, die Herr Wunder darstellte.

S. 42: Bei $AgClO_3$ muss die Reihenfolge sein: tetragonal, regulär, da sonst überall die stabile Modification vorangestellt worden ist.

S. 49: $Am_5O_5 . JO\ (OMoO_2)_6 . 6\,H_2O$ (Ammoniumhexamolybdänperjodat): α triklin, β triklin. M. Weibull, bei C. W. Blomstrand, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **1**, 33.

S. 54: Es mag nochmals betont werden, dass der Polymorphismus der im zweiten Theil der Tabelle aufgenommenen Körper durchaus nicht vollkommen sichergestellt ist. Viele auf optischem Wege ermittelten

heteromorphen Modificationen können sich ganz wohl als vorübergehende Aenderungen durch Temperatur unter Beibehaltung derselben Molekularconstitution erweisen, da durchaus nicht in allen Fällen die Plötzlichkeit der Umwandlung festgestellt worden ist, auf welche ein besonderer Nachdruck zu legen wäre. Unter diesem Vorbehalte mögen noch folgende Fälle angeführt werden:

Nach den Untersuchungen des Herrn H. Laspeyres (Zeitschr. f. Kryst. 1892, **20**, 535) ist die Verbindung NiS dimorph, indem ausser dem Millerit auch dem Beyrichit diese, und nicht, wie bisher angenommen wurde, die Formel Ni_5S_7 zukommt. Der Beyrichit ist hexagonal-rhomboëdrisch mit einem Axenverhältniss, welches mit dem sonst für Millerit angegebenen genau übereinstimmt. Unterschiede beider Minerale bestehen in der Farbe und dem spec. Gewichte (Beyrichit: 4,699; Millerit: 5,26 bis 5,9). Der Millerit ist nach Herrn Laspeyres eine Paramorphose des Beyrichits, seine eigenen geometrischen Constanten sind demnach noch nicht bekannt.

Herr G. Rousseau (Compt. rend. 1890, **110**, 1032) beschreibt eine von ihm erhaltene Verbindung $Fe_2O_3 . H_2O$, welche er als eine heteromorphe Modification des Göthits ansieht, obwohl ihre Krystalle ebenfalls rhombisch sind.

Zahlreiche Fälle von Polymorphismus bei Sulfaten und Chromaten schildert Herr Wyrouboff (Bull. soc. franç. de Minér. 1890, **13**, 308 bis 319 und 1891, **14**, 254 bis 270):

Na_2SO_4	1) rhombisch, 2) wahrscheinlich monoklin, 3) rhombisch wie K_2SO_4, 4) hexagonal wie K_2SO_4 bei 650°, 5) vielleicht regulär.
Li_2SO_4	1) monoklin wie die zweite Modification von Na_2SO_4, 2) rhombisch oder hexagonal wie die dritte Modification von Na_2SO_4, 3) regulär.
$Rb_2Cr_2O_7$	ausser den beiden auf S. 43 angegebenen noch eine zweite trikline Modification.
$K_2Cr_2O_7$	zwei trikline und eine monokline Modification.

$K_2Ca(CrO_4)_2 . 2H_2O$; $K_2Cd(SO_4)_2 . 2H_2O$; $K_2Mn(SO_4)_2 . 2H_2O$; $K_2Fe(SO_4)_2 . 2H_2O$; $(NH_4)_2Cd(SeO_4)_2 . 2H_2O$; $K_2Mg(CrO_4)_2 . 2H_2O$

sollen sämmtlich je zwei trikline Modificationen aufweisen, welche bei dem erst aufgeführten Salze neben einander bestehen. Bei den übrigen findet die Umwandlung durch Wärme statt.

Unter dem Namen Fouquéit beschreibt Herr Lacroix (Bull. soc. franç. de Minér. 1889, **12**, 327) ein von ihm im Anorthit-Gneiss von Salem, Präsidentschaft Madras, gefundenes monoklines Mineral, dessen Zusammensetzung derjenigen des rhombischen Zoïsits (vergl. S. 46) nahekommt und hält ihn daher für eine heteromorphe Modification dieses letzteren.

Herr O. Lehmann hat wieder „einige Fälle von Allotropie" (Zeitschr. f. Kryst. 1890, **18**, 5) beschrieben. Sie betreffen folgende organische Verbindungen:

m-Nitro-p-Acettoluid, Azoxyphenol „und verwandte Körper", Azoxyanisol, Oxychinolin, Tropingoldsalz, Tropidingoldsalz, Dinitrobenzol und Dichlorbenzol.

Genaue Angaben über Symmetrieverhältnisse der Modificationen fehlen; ebenso über die chemische Zusammensetzung, welche man den Namen nicht überall ansehen kann.

Nach von Zepharovich (Zeitschr. f. Kryst. 1888, **13**, 145) dürfte Mannit, $C_6H_8(OH)_6$, zwei rhombische Modificationen besitzen.

S. 61: Nach Herrn Le Chatelier (Compt. rend. 1893, **116**, 390) ist die Umwandlungswärme von Aragonit zu Calcit = — 0,3 Cal. und nicht + 2,0 Cal., wie bisher angenommen wurde.

S. 62: In einer bemerkenswerthen Schrift „Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques“, Paris 1888 in 8° (Sonderausgabe aus Ann. des Mines 1888, Mars-Avril) hat Herr H. Le Chatelier die Umwandlungen polymorpher Körper behandelt. Namentlich verdienen zwei Stellen angeführt zu werden. Auf p. 49 heisst es:

„Toute élévation de température produit sur un système chimique en équilibre une transformation dans le sens correspondant à une absorption de chaleur, c'est-à-dire qui amènerait un abaissement de température si elle se produisait seule. Cette loi a été donnée par M. van't Hoff pour les phénomènes chimiques proprement dits, j'ai montré que sa généralité était beaucoup plus grande encore que ne l'avait supposé son auteur. — Tout les phénomènes réversibles de fusion ou de volatilisation qui sont accompagnés d'une absorption de chaleur sont produits par une élévation de température. — Nous avans étendu, M. Mallard et moi, la même loi aux transformations dimorphiques; nous avons montré que dans toutes les circonstances où ces transformations se produisent dans des conditions réversibles, c'est-à-dire donnent lieu à un équilibre, la variété stable aux températures plus élevées est celle qui se produit avec absorption de chaleur. C'est le cas de l'iodure d'argent, de la boracite et du sulfate de potasse. On pourrait citer d'autres transformations antérieurement connues auxquelles la même règle s'applique. C'est ainsi que l'on obtient par une élévation de température le passage du soufre octaédrique au soufre prismatique . . . de l'iodure rouge de mercure à l'iodure jaune, de l'azotate de potasse prismatique à l'azotate rhomboédrique, des trois variétés de l'azotate d'ammoniaque l'une dans l'autre, etc. Toutes les fois que l'élévation de température provoque une transformation dimorphique avec dégagement de chaleur, on peut affirmer qu'elle n'est pas réversible; l'élévation de température agit comme cause déterminante pour ramener un système hors d'équilibre à sa position normale d'équilibre. C'est ce qui arrive dans la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge, des oxydes de magnésium, de fer, de chrome, d'aluminium en oxydes cuits, etc. La transformation réversible de ces corps se produit vraisemblablement à une température trop élevée pour que nous puissions l'atteindre; elle doit régénérer les corps primitifs mis en expérience.“

Die zweite Stelle (l. c. p. 56) lautet:

„L'augmentation de la pression de tout un système chimique en équilibre amène une transformation qui tend à faire diminuer la pression. — On sait que la compression abaisse ou élève le point de fusion des corps suivant que la fusion est accompagnée d'une augmentation ou d'une diminution de volume. Nous avons établi, M. Mallard et moi, le même fait pour la transformation dimorphique de l'iodure d'argent. Nous avons

réussi à abaisser son point de transformation jusqu'à la température ordinaire, c'est-à-dire de plus de 100 degrés sous une pression de 3000 atmosphères. Jusque-là on n'avait réussi à le faire pour les points de fusion que de quelques degrés."

S. 68: Schon viel früher als Herr Kreutz versuchte Herr Ladrey (Compt. rend. 1852, **34**, 56 und namentlich Acad. sc. Dijon, 1854 [2], **3**, 57 bis 77) Beziehungen zwischen den krystallographischen Constanten und dem specifischen Gewichte der verschiedenen Modificationen polymorpher Körper zu ermitteln und wählte hierfür TiO_2. Davon ausgehend, dass für

Anatas	Axe $c = 1,77$	spec. Gewicht $= 3,91$
Brookit	„ $= 1,80$	„ „ $= 4,14$
Rutil		„ „ $= 4,26$

leitet er für letzteres Mineral die Axe $c = 1,813$ ab, eine Grösse, die beinahe mit 1,821 übereinstimmt, welche sich für die Axe c ergiebt, wenn man beim Rutil die Proto- und die Deuteroformen mit einander vertauscht und der Gestalt $\{111\}$ die Bedeutung von $\{102\}$ beilegt. Abgesehen davon, dass bei der neuen Stellung keine primäre Pyramide bekannt ist, gelangt man bei Zugrundelegung der gegenwärtig genauer bestimmten Axenverhältnisse und specifischen Gewichte zu weniger günstigem Ergebniss.

Auch in jüngster Zeit hat es nicht an Versuchen gefehlt, solchen Abhängigkeiten zwischen den Eigenschaften heteromorpher Modificationen nachzuspüren. — In einer Arbeit über die Dimorphie des kohlensauren Kalks sucht z. B. Herr G. Wulff (Zeitschr. f. Kryst. 1890, **17**, 600) aus dem specifischen Gewichte der einen Modification dasjenige der anderen unter Zuhülfenahme der Hauptbrechungsexponenten abzuleiten. Die Annahme, von welcher er hierbei ausgeht, dass nämlich in einem comprimirten Medium das Verhältniss der Brechungsexponenten zu der Dichte, $\frac{n}{d}$, dasselbe bleibt, wie vor der Compression, ist aber nach gütiger Mittheilung von Herrn Otto Wiener unzulässig, da erwiesenermaassen es das specifische Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$ ist, welches annähernd constant bleibt. Herr Wulff erhält zwar durch Rechnung für das specifische Gewicht des Aragonits und als Verhältniss desselben zu demjenigen des Kalkspaths die mit den beobachteten gut übereinstimmenden Werthe 2,93 bezw. 1,076; doch stellen sich bei richtiger Rechnung, unter Zugrundelegung der von Herrn Wulff selbst benutzten Ausgangswerthe, ganz andere Zahlen heraus, nämlich 3,36 bezw. 1,234.

In einem Artikel über „Polymorphie und Mimesie", welchem ein phantastischer Zug nicht abzusprechen ist, sucht Herr R. Prendel (Zeitschr. f. Kryst. 1891, **18**, 449) den Nachweis zu führen, „dass bei krystallographischer Gleichheit der Flächen diejenigen Gestalten, . . . deren relative Oberfläche caeteris paribus kleiner ist, als stabilere anzusehen sind gegenüber denjenigen, deren relative Oberfläche grösser erscheint". Unter „relative Oberfläche" versteht der Verfasser das Verhältniss zwischen der Grösse der Oberfläche und dem Volum; unter

Stabilität — den Widerstand der Krystalle gegen „Lösungsmittel und dergleichen physikalische und chemische Agentien, die ihre Form zu zerstören streben“. Herr Prendel kommt zum Ergebniss, dass bei polymorphen Körpern die Stabilität mit der Symmetrie wächst und führt eine Reihe Beispiele polymorpher Körper an, deren stabilere und daher in der Natur verbreitetere Modification die symmetrischere ist. Nun betrachtet er als stabiler bald diejenige Gestalt, die bei höherer Temperatur entsteht, und sich erhält, z. B. Calcit gegenüber Aragonit, bald umgekehrt: z. B. den rhombischen Schwefel gegenüber dem monoklinen. Soll aber grössere Stabilität, wie er sie selbst definirt, den grösseren Widerstand gegen lösende Agentien bedeuten, so müsste der schwerer lösliche Aragonit für stabiler erklärt werden, als Calcit, was wiederum mit der höheren Symmetrie nicht stimmt. — Die Mimesie führt der Verfasser zurück auf das Bestreben der Krystalle, von niederer Symmetrie durch Zusammengruppirung eine höhere und also auch eine grössere Widerstandsfähigkeit in einem „passiven Kampf ums Dasein“ zu erreichen. Darum sollen mimetische Gebilde bei geringerem Grade der Symmetrie seltener sein; darum sind die meisten regulären Krystalle mimetisch. Verfasser citirt zu Gunsten dieser Behauptung einen Ausspruch des Herrn P. Groth (Molekularbeschaffenheit der Krystalle. München 1888, S. 22), welcher lautet: „Es giebt wohl keine reguläre und wenig tetragonale Substanzen, welche keine optischen Anomalieen zeigen, während die weniger symmetrischen Krystalle fast immer optisch homogen sind.“ Dass dieser Ausspruch nicht zutreffend ist, lehrt die Unbeständigkeit des Winkels der optischen Axen beim Topas, Cölestin und vielen anderen zweiaxigen Krystallen, bei denen nur die Beobachtung der Anomalieen weniger Handhaben bietet. — Herr Prendel meint, dass bei den Zwillingsverwachsungen meist die angreifbarsten Flächen nach innen gekehrt sind u. dergl. mehr. Es sieht Alles beinahe nach einer unbewussten Intelligenz des Krystalls, oder, wie ein bekannter Techniker sagte, nach „Schlauheit des Materials“ aus. Zwischen der herangezogenen Ansicht des Herrn F. Becke (Tschermak's Miner. u. petrogr. Mitth. N. F. 1889, **10**, 491), dass leicht lösliche Flächen nicht zur Ausbildung gelangen können und der Vorstellung, dass der Krystall solche Flächen versteckt, sei es durch Zwillingsbildung, sei es in der Unterlage, besteht doch ein gewisser Unterschied.

S. 71, Anm.: Die irrige Angabe über die Existenz eines tetragonalen Schwefels ist leider auch in Herrn Ostwald's Lehrb. d. allg. Chem. 1885, **1**, 693 und 2. Aufl. 1891, **1**, 946 übergegangen.

Geometrische Aehnlichkeiten bei heteromorphen Modificationen suchte Herr Ladrey (Compt. rend. 1852, **34**, 56 und Acad. sc. Dijon, 1854 [2] **3**, 57 bis 77) an den drei Mineralen von der Zusammensetzung TiO_2 — Rutil, Anatas und Brookit — zu zeigen. Er nimmt hierfür das Prisma {110} Lévy's als {012} und {122} als {111} und erhält:

Brookit . . $a:b:c = 1:1{,}07:1{,}80$ oder $a:b:c/_3 = 1:1{,}07:0{,}60$
Anatas . . $a:a:c = 1:1 \quad :1{,}77$
Rutil . . . . $a:a:c = 1:1 \quad :0{,}64$

Derselbe Forscher äussert in einer anderen Schrift (Rech. s. l. relations qui existent entre la comp. chim. et la forme crist. — Thèses de chimie

et de physique. Paris 1852, 61 Seiten in 4°): „Lorsqu'une même substance présente deux ou plusieurs séries cristallines différentes, ces séries sont toujours très-voisines l'une de l'autre; c'est-à-dire que leurs formes fondamentales sont définies par des axes dont les rapports et les angles sont très-peu différents" (l. c. p. 6).

S. 74: Für K_2SO_4 hexagonal ist unter „Sinn der Doppelbrechung" das Wort negativ einzusetzen. Es sei hier noch ausdrücklich bemerkt, dass Herr Retgers nicht die durch Wärme entstehende optisch-einaxige (hexagonale) Modification in Abrede stellt, sondern den Beweis führt, dass die von Mitscherlich für hexagonales K_2SO_4 gehaltene Substanz $K_3Na(SO_4)_2$ ist, da aus einer natriumfreien Lösung nur rhombisches K_2SO_4 krystallisirt. (Vergl. S. 42 und Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **6**, 207 und N. Jahrb. f. Min. 1891, **1**, 277.)

S. 76, Anm.: Es ist hinzuzufügen: A. Hutchinson, Isomorphism in Watt's Dict. of Chem. editet by Morley and Muir; liegt mir als Sonderabdruck vor mit der Paginirung 88 bis 96.

S. 90, Anm., Zeile 5 v. u. nach u. s. w. einschalten: Herr Ladrey (Thèses de chim. et de phys. Paris 1852, 61 S. in 4°) will den Beweis führen, dass „Les séries cristallines de tous les corps, quelle que soit leur composition, sont très-voisines; les unes sont très-régulières, les autres sont des altérations toujours très-faibles de la série régulière" (l. c. p. 57). Obwohl gar nicht zu begreifen ist, welchen Werth solche naturphilosophische Uniformirungsversuche in Betreff der Eigenschaften der Materie haben können, liessen sich doch auch andere als die Aufgezählten durch derartige Betrachtungen hinreissen ....

S. 99: Unter die Elemente, welche in keine der isomorphen Reihen eingeordnet werden können, ist auch der Wasserstoff zu setzen.

S. 99, Anm. 2: Die isomorphen Körper in Reihen zu gruppiren, hat auch Frankenheim in seinem „System der Krystalle", Breslau 1842, in 4°, Sonderabdruck aus Nova Acta Acad. Nat. Cur. **19**, Abth. 2 versucht.

S. 100: In der ersten Reihe ist H zu streichen, ebenso die beiden Verbindungen $KHSO_4$ und $AmHSO_4$, da sie mit K_2SO_4 bezw. Am_2SO_4 nicht isomorph, sondern morphotrop sind. Ich bedaure dieses Versehen, welches ein Ergebniss mangelhafter Ueberlegung ist. Vergl. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 34.

Rathsam ist es auch, $LiNO_3$ und $NaNO_3$ von KNO_3, $CsNO_3$ und $RbNO_3$ zu trennen.

Die Anführung des rhombischen Am_2SeO_4 geschah auf die Autorität von Herrn V. von Lang hin. Vergl. S. 43 und die daselbst geltend gemachten Zweifel.

S. 101, Zeilen 3 bis 9, von „H scheint" bis „$\overset{I}{R}$ ein" müssen durch folgenden Wortlaut ersetzt werden:

„In denjenigen Fällen, bei denen die Krystallform eine reguläre, und die Molekel gross ist, z. B. bei den Alaunen, scheint der Unterschied zwischen den beiden Gruppen der ersten Reihe sich zum Theil zu verwischen. So tritt z. B. in den Thonerdealaunen $\overset{I}{R}_2Al_2(SO_4)_4$ $24H_2O$ an Stelle von $\overset{I}{R}$ ausser K, Rb, Cs, Tl, Am, auch Na ein."

Als ich dem Satz die ursprüngliche Fassung gab, war ich, abgesehen von dem schon erwähnten logischen Fehler in Betreff des Wasserstoffs (vergl. Zusatz zu S. 100), im Irrthum befangen, dass es sowohl einen Lithium- als auch einen Silberalaun gebe, zumal sie auch von Herrn Topsöe (Tidsskr. f. Phys. og Chemi 1869, **8**, 335 u. 336) aufgeführt werden. Die Sache verhält sich aber so:

$Li_2 Al_2 (SO_4)_4 . 24 H_2O$ beschrieb zunächst Arfvedson, später Královanszky (Baumgartner's und v. Ettinghausen's Zeitschr. f. Phys. u. Mathem. 1827, **3**, 155 und Schweigg. Journ. 1828, **54**, 347). Letzterer lieferte nicht nur eine Analyse, sondern gab auch die Krystallform — reguläre Oktaëder und Rhombendodekaëder — und die Löslichkeit des Salzes an. Zwanzig Jahre darauf zeigte indessen Herr Rammelsberg (Bericht ü. d. Verhandl. d. Akad. Berlin 1848, 385 bis 389 und Pharm. Centralbl. 1849, **1**, 106), dass es weder einen Li-Alaun giebt (Li-Sulfat und Al-Sulfat schieden sich immer gesondert ab), noch Doppelsulfate von Lithium mit Mg, Zn, Ni, Co, Mn, Fe und Cu existenzfähig sind. Er erwähnt, dass schon Chr. Gmelin durch Versuche nachwies, „dass das von Arfvedson für Li-Alaun gehaltene Salz nichts Anderes als Kalialaun war, entstanden durch einen Kaligehalt der zur Darstellung des Salzes aus Alaun bereiteten Thonerde“ (Bericht u. s. w. S. 385), wovon sich auch Arfvedson überzeugte. — Zum Ueberfluss veranlasste Herr Professor Stahlschmidt (Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen) auf meine Bitte hin seinen Assistenten Herrn Dr. Oster, den Versuch zu wiederholen, aber wiederum fiel das Ergebniss negativ aus.

Den Silberalaun, $Ag_2 Al_2 (SO_4)_4 . 24 H_2O$, giebt Herr Church (Chem. News 1864, **9**, 155) als in Oktaëdern krystallisirend und durch Wasser zersetzbar an. Herr Retgers (briefl. Mitth.) wiederholte den Versuch, erhitzte Ag- und Al-Sulfat mit Wasser in zugeschmolzenem Rohre bei hoher Temperatur, erhielt aber immer doppelbrechende Pyramiden, und ist der Ansicht, dass vielleicht ein Doppelsalz vorlag, natürlich aber kein Alaun. Herr Retgers fügt mit Recht hinzu: „Dass ein Salz mit $24 H_2O$ durch Wasser zersetzt wird, ist doch im höchsten Grade unwahrscheinlich. Dies könnte wohl bei einem wasserfreien oder wasserarmen Doppelsalze der Fall sein, kaum aber bei einem so wasserreichen.“

S. 101 (zweite Reihe): Nach den Gründen, welche Herr Retgers (vergl. u. A. N. Jahrb. f. Min. 1892, **1**, 210) geltend gemacht hat, bin ich geneigt, das Calcium den Elementen der Mg-Untergruppe als nur entfernt isomorph anzusehen und es der Untergruppe Sr, Ba, Pb näher zu stellen. Maassgebend hierbei ist der Umstand, dass die Zahl der Fälle, bei denen man über Nichtvorhandensein von Isomorphismus zwischen Ca-Verbindungen einerseits und analog zusammengesetzten des Mg, Fe u. s. w. andererseits im Zweifel sein könnte, äusserst gering ist. In diesem Sinne wären die Angaben auf S. 132, 134, 154, 156 bis 157, 159, 162 zu modificiren. Uebrigens ist an vielen der bezeichneten Stellen nicht versäumt worden, das abweichende Verhalten des Calcits gegenüber demjenigen der übrigen rhomboëdrischen Carbonate zu betonen. Vergl. auch S. 287 und 288. — Wie das Na in complicirteren Verbindungen mit grosser Molekel den Elementen der K-Untergruppe der ersten Reihe isomorph werden kann, so vermag auch das Ca unter ähnlichen Um-

ständen sich den Elementen der Mg-Untergruppe der zweiten Reihe zu nähern. Darauf scheint u. A. eine Beobachtung des Herrn Wyrouboff (Bull. soc. franç. de Minér. 1891, **14**, 233 ff.) hinzuweisen. Dieser Forscher zeigte, dass einer von ihm untersuchten isomorphen Reihe von der allgemeinen Formel $\overset{I}{R}_2\overset{II}{R}(XO_4)_2 . 2H_2O$, in welcher $\overset{I}{R} = K$, Am, Rb; $\overset{II}{R} =$ Mg, Zn, Cd, Fe, Mn und X = S, Se, Cr, auch ein Calciumsalz $K_2Ca(CrO_4)_2 . 2H_2O$ angehört. Den gleichen Schluss darf man wohl auch ziehen aus den Beobachtungen der Herren Fitz und Sansoni (Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 72), aus welchen hervorgeht, dass Calcium-Blei-, Magnesium-Baryum- und Magnesium-Blei-Propionat, $4Ca(C_3H_5O_2)_2 . 5Pb(C_3H_5O_2)_2 + 12H_2O$, $4Mg(C_3H_5O_2)_2 . 5Ba(C_3H_5O_2)_2 . 12H_2O$ und $4Mg(C_3H_5O_2)_2 . 5Pb(C_3H_5O_2)_2 . 12H_2O$ sämmtlich regulär, und zwar die beiden ersten tetraëdrisch (was wahrscheinlich auch bei letzteren der Fall ist) krystallisiren. Für die gleiche Rolle des Ca und der Elemente der Mg-Untergruppe spricht auch eine Beobachtung des Herrn Th. Behrens (Rec. trav. chim. Pays-Bas 1891, **10**, 61) über die rhombisch-hemimorphe Reihe der Phosphate und Arsenate von der Zusammensetzung $NH_4\overset{II}{R}XO_4 . 6H_2O$, in welcher bei den Phosphaten $\overset{II}{R} =$ Mg, Mn, Co, Ni, bei den Arsenaten ausserdem noch Zn, Cu und Ca; X = P, As ist. Herr Behrens stellte nicht nur ähnliche Gestalten fest, sondern auch isomorphe Mischungen des Ca-Arsenats mit denen des Magnesiums und Nickels. — Das Beispiel des Calcium-Blei-Propionats, sowie der Umstand, dass das Calciumpropionat auch wasserfreie Doppelsalze von der Zusammensetzung $2Ca(C_3H_5O_2)_2 . \overset{II}{R}(C_3H_5O_2)_2$ bildet, in welchen $\overset{II}{R} =$ Ba, Sr, Pb sind, dürften zugleich als Beweis dafür gelten, dass das Calcium auch mit der Baryum-Gruppe nur bedingt isomorph ist. Für diese Auffassung spricht ferner das Zustandekommen des Doppelsalzes $BaCa(CO_3)_2$ — Barytocalcit, die Zugehörigkeit des Hyalophans, $BaAl_2Si_2O_8$, zum monoklinen und des Anorthits, $CaAl_2Si_2O_8$, zum triklinen System, die abweichenden geometrischen Constanten des Anhydrits, $CaSO_4$, von denjenigen der unter sich durchaus isomorphen Verbindungen $BaSO_4$, $SrSO_4$ und $PbSO_4$ u. dergl. mehr.

Die bisher unbekannt gebliebene Krystallgestalt des Cadmiums hat Herr Geo. H. Williams in Baltimore (Amer. chem. Journ. 1892, **14**, 273) nunmehr bestimmt und als hexagonal-holoëdrisch erkannt. Er revidirte auch die geometrischen Constanten des Magnesiums und Zinks, und war in der Lage, folgende Reihe aufzustellen:

Zn	$a:c$ = 1 : 1,3564	(Williams und Burton, 1889)
Be	„ = 1 : 1,5802	(Brögger, 1884)
Mg	„ = 1 : 1,6202	(Williams, 1890)
Cd	„ = 1 : 1,6554	(Williams, 1891).

S. 102, Zeile 12 v. u. lies: 1,3136 statt: 1,3126.

S. 102: Herr Retgers (briefl. Mitth.) macht auf den Umstand aufmerksam, dass der Reihe $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ wahrscheinlich noch das Mangan-, das Chrom- und vielleicht auch das Kobaltsalz, dessen Wassergehalt jedoch nicht angegeben wird, angehören. Vergl. Michaelis (Graham-Otto, 5. Aufl.), Anorg. Chem. 1889, **4**, 513, 1599 und 946.

S. 104 (vierte Reihe): Nach Herrn W. Prinz (Compt. rend. 1893, **116**, 392) ist Chrom entschieden regulär. Er beobachtete die Gestalt {530}.

S. 105: Die Bemerkung über die Gruppen der Spinelle und der Alaune ist insofern nicht vollkommen zutreffend, als sie die Vorstellung erwecken könnte, als ob es Spinelle mit In und Ga gäbe; ferner als sich Li und Ag, wie im Zusatz zu S. 101 ausgeführt worden ist, nicht alaunbildend erweisen; endlich als es auch keine Mangani-Alaune zu geben scheint. In den Lehr- und Handbüchern der Chemie (Michaelis, Graham-Otto, 5. Aufl., 1889, **4**, 42, 518 und 519; Gmelin-Kraut, 1881, **2**, Abth. 2, 504 und 517; Berzelius, 5. Aufl., 2. Ausg. 1856, **3**, 546) wird zwar sowohl $K_2Mn_2(SO_4)_4 . 24H_2O$ als auch $(NH_4)_2Mn_2(SO_4)_4 . 24H_2O$ angegeben und Mitscherlich als Darsteller genannt, indessen ohne Anführung der Originalarbeiten. Ebenso führt Herr Topsöe in seiner tabellarischen Zusammenstellung (Tidsskr. Phys. Chem. 1869, **8**, 336) beide Salze mit dem Zusatz: „Mitscherlich, 1836" auf. In den Abhandlungen Mitscherlich's habe ich nur den NH_4-Alaun erwähnt gefunden (Ann. chim. phys. 1821, **19**, 351; vergl. hier S. 85), während sein Lehrbuch weder in der ersten Auflage (1835 bis 1840), noch in der späteren von 1847 Manganalaune verzeichnet. — Obwohl Herr v. Gerichten (Ann. Chem. Pharm. 1873, **168**, 223; vergl. Gmelin-Kraut, 1881, **2**, Abth. 2, 517) schwefelselensaures Manganoxyd-Kali, welches er zu den Alaunen rechnet, erhalten haben will, ist diese Angabe, wie alle vorerwähnten, recht zweifelhaft, da nirgends Sicheres über Wassergehalt der Krystalle und ihre Zugehörigkeit zum regulären System, d. h. ihre einfache Brechbarkeit, ausgesagt wird. — Herr Br. Franke (Chem. Abhandl., Leipzig 1889, in 8°, S. 33) hat sich vergeblich bemüht, den Kalium-Mangan-Alaun darzustellen und immer nur ein wasserärmeres dichroïtisches braunes Doppelsalz erhalten. Herr Retgers, der die Güte hatte, mich auf die Litteratur aufmerksam zu machen, fügt noch die Mittheilung hinzu, dass Herrn Franke auch der Versuch mit Kaliumselenat und Manganiselenat nur ein dichroïtisches Doppelsalz lieferte, und dass selbst eine partielle Einführung des Mangans in einen stabileren Alaun, z. B. den Kalium-Aluminium-Alaun, und somit die Herstellung von isomorphen Mischkrystallen nicht gelingt.

Derselben brieflichen Mittheilung des Herrn Retgers entnehme ich mit seiner Erlaubniss noch Nachstehendes: „Auch ich kann die Beobachtung des Herrn Franke durchaus bestätigen. Auch ich habe viele Male ohne Erfolg violettes Maganisulfat mit Kaliumsulfat krystallisiren lassen, aber niemals Alaun-Oktaëder, sehr oft dagegen das braune dichroïtische Doppelsalz bekommen. — Ja, ich habe noch sicherere Beweise, dass ein Mangan-Alaun nicht existenzfähig ist, indem ich die Methode von Herrn Behrens anwendete, d. h. versuchte, den Caesiumalaun darzustellen. Caesium hat bekanntlich eine viel stärkere alaunbildende Kraft als Kalium, wozu auch die geringe Löslichkeit des Cs-Alauns mit beitragen mag. Mischt man Cs_2SO_4 mit dem violetten Manganisulfat in saurer Lösung, so entstehen braun gefärbte, doppelbrechende, dichroïtische Krystalle eines wasserärmeren, wahrscheinlich der vorerwähnten K-Verbindung analogen und isomorphen Doppelsalzes; isotrope

Cs-Mn-Alaun-Oktaëder entstehen jedoch nicht. Wenn dieser Alaun also nicht existirt, ist die Existenz eines K-Mn-Alauns wohl sicher zu verneinen."

Bei dieser Gelegenheit möchte ich, auf Anregung des Herrn Retgers, auf die Verwirrung hinweisen, welche die missbräuchliche Anwendung der Bezeichnung „Alaun" in der Chemie wie in der Mineralogie bewirkt. Man findet als Alaune auch Doppelsulfate divalenter Elemente der Mg-Fe-Reihe und des Aluminiums bezeichnet, und vermag nicht zu entscheiden, ob z. B. unter Eisenalaun ein Ferro- oder ein Ferri-Doppelsalz gemeint ist. Der Missstand besteht aber noch mehr als in der Namengebung darin, dass in Folge derselben auch die Formel der nicht regulären Verbindungen irriger Weise nach derjenigen der echten Alaune zugestutzt wird, wie dies z. B. in Naumann-Zirkel's Lehrb. d. Miner. 1881, 11. Aufl., S. 452 und ibid. 1885, 12. Aufl., S. 499 geschieht. Die beiden Gruppen von Verbindungen haben aber nichts mit einander gemein: sie sind weder chemisch noch krystallographisch analog. — Nach Herrn Retgers ist übrigens der Name für $MnAl_2(SO_4)_4 . 22H_2O$ „Bosjemannit" etymologisch falsch gebildet: er muss heissen „Bosjesmanit", abgeleitet von der holländischen Pluralform „Bosjes" = kleine Büsche. Vergl. auch Ritter's Geogr.-statist. Lex. 1883, **1**, 224.

S. 106 (**sechste Reihe**): Herrn Lucien Lévy (Ann. chim. phys. [6] **25**, 442) ist es geglückt, durch Einwirkung verschiedener Metalle auf $TiCl_4$ das Titan in krystallisirtem Zustande zu erhalten und dessen Symmetrie als regulär zu erkennen. Beobachtet wurden die Gestalten {100}, {111}, {110} und {112}.

Nach Herrn B. Doss (Zeitschr. f. Kryst. 1892, **20**, 582), welcher künstliche Krystalle des Pseudobrookits maass und analysirte, kommt dieser Substanz, abweichend von den bisherigen Annahmen, die Zusammensetzung Fe_2TiO_5 zu. Sie gestattet einen Vergleich mit derjenigen des Andalusits Al_2SiO_5, mit welchem, nach der Auffassung des genannten Forschers, der Pseudobrookit als isomorph betrachtet werden kann:

Pseudobrookit . . . . rhombisch $a:b:c = 0{,}9773:1:0{,}7431$
Andalusit . . . . . . „ „ $= 0{,}9861:1:0{,}7024$

S. 109, Zeile 12 v. o. lies: Mimetesit statt: Mimelesit.

S. 110, Zeile 8 v. u. muss der Satz lauten: „sowie die Neuberechnungen der Herren L. Meyer und K. Seubert (Die Atomgewichte d. Elemente aus den Originalzahlen neu berechnet. Leipzig 1883, in 8°)".

S. 110, **Anm. 5**: Die Originalarbeit des Herrn Wills befindet sich in Journ. chem. Soc. 1879, **35**, 704. Sie ist auch vollständiger als die Uebersetzung in Ann. Chem. Pharm. Z. B. enthält sie Messungen an den Krystallen von $K_2TeBr_6 . 3H_2O$ (dort irrthümlich ohne H_2O angegeben!), ausgeführt von Herrn Baker. Sie sind rhombisch mit $a:b:c = 0{,}6713:1:0{,}9171$ ($= 1:1{,}4896:1{,}3661$, nicht $1:1{,}4901:1{,}3658$, wie es im Originale steht).

S. 124 (nach dem zweiten Absatz einschalten): Mit den Molekularvolumen isomorpher Verbindungen beschäftigte sich auch Herr Hugo Schiff (Ann. Chem. Pharm. 1858, **107**, 64; 1858, **108**, 21; 1859, **112**, 88)

und fand bei den Vitriolen mit $7 H_2O$ trotz ihrer verschiedenen Krystallform fast gleiches Molekularvolum, im Durchschnitt etwa 146. Aehnliches lieferten die Alaune mit einem Mittel von 139, während bei den Doppelsulfaten der Alkali-Magnesium-Reihe mit $6 H_2O$ entferntere Grenzwerthe sich ergaben: 99,2 und 108,1 mit dem Mittel von etwa 104. Eine noch grössere Differenz zeigte sich zwischen $(NH_4)_2SO_4$ und K_2SO_4 (Diff. = 15,3) trotz ihres Isomorphismus. Hieraus wurde geschlossen, dass analog zusammengesetzte Verbindungen sich oft durch einen viel grösseren Molekularvolum-Unterschied auszeichnen, wenn sie isomorph sind, als wenn sie abweichend krystallisiren, was schon H. Kopp (vergl. S. 122) betont und auch Gerhardt (Journ. de pharm. et chim. 1847 [3], **11**, 381) für Minerale hervorgehoben hatte. — Ammoniumverbindungen wiesen ein grösseres Molekularvolum auf, als die entsprechenden des Kaliums; Ausnahmen bildeten nur die Dichromate, Nitrate und Chloride. Sonst fand sich in den Differenzen keine Regelmässigkeit. Bei Arsenaten und Phosphaten entsprachen häufig einer gleichen Zusammensetzungsdifferenz äquidifferente Molekularvolume, besonders wenn zwei Salze einer Säure mit zwei äquidifferenten und analog zusammengesetzten Salzen derselben oder einer anderen Säure verglichen wurden. Unzutreffend ist es, wenn Herr H. Dufet (Bull. soc. minér. de Fr. 1878, **1**, 61) sagt: „Il faut remarquer que pour les sels isomorphes d'une même série, la densité est proportionelle à l'équivalent comme celà résulte des déterminations de M. Schiff“, denn abgesehen davon, dass eine strenge Proportionalität zwischen dem Molekulargewicht und dem specifischen Gewicht isomorpher Körper principiell nur bei genau gleichen Molekularvolumen derselben möglich ist, liefern gerade die Zahlen des Herrn Schiff durchaus keine Stütze für eine solche Behauptung. Das Fehlen der Proportionalität kann wohl verdeckt werden in Reihen, welche wie die der rhombischen Vitriole sehr nahe gleiche Molekularvolume besitzen, an dem Principe vermag dies aber nichts zu ändern.

S. 150: Eine weitere Arbeit des Herrn Perrot über Refraction und Dispersion — sie betrifft die Salze $Rb_2M(SO_4)_2 . 6 H_2O$, wo M die Metalle der Mg-Reihe bedeutet — erschien in Arch. sc. phys. nat. 1893 [3], **29**, 28.

S. 153, Anm. hinzufügen: und Bull. soc. fr. de Minér. 1892, **15**, 133.

S. 154. Einfügen vor dem letzten Satz, Z. 2 v. u.:

Wie in der Behandlung mancher anderen Beziehung physikalischer Eigenschaften isomorpher Körper, scheint Frankenheim wiederum der Erste gewesen zu sein in derjenigen ihres thermischen Verhaltens (Journ. f. prakt. Chem. 1842, **26**, 261). Allerdings bezeichnet er selbst seine Sätze als „Vermuthung“, einen sachlichen wie geschichtlichen Werth wird man ihnen aber nicht absprechen. Er fasst sie wie folgt zusammen:

„1. Die entsprechenden Winkel von zwei oder mehreren isomorphen Krystallen verändern sich mit der Temperatur so, dass sie entweder alle zu- oder alle abnehmen.

„2. Durch Abkühlung treten die Arten einander näher; sie werden aber bei keiner endlichen Temperatur einander gleich; dies würde erst bei einer unendlich niedrigen Temperatur stattfinden.

„3. Die Form, welcher sich die Krystalle einer Gattung durch Abkühlung asymptotisch nähern und die nur durch Rechnung gefunden werden kann, ist allen Arten gemeinsam und als Urform der Gattung anzusehen.

„4. Die Unterschiede zwischen den Winkeln isomorpher Krystalle stammen blos aus der ungleichförmigen Wirkung der Wärme auf Körper von verschiedener Zusammensetzung. (Ich habe diese Ansicht schon 1829 bekannt gemacht. Später hat Johnston eine ähnliche Hypothese aufgestellt.)

„5. Es ist sehr wahrscheinlich, dass ein allseitig gleicher Druck die Winkel in derselben Richtung verändert, wie die Abkühlung.“

S. 166, Zusatz zu Anm. 1: Einen weiteren an die Vitriole mit abweichendem Wassergehalt erinnernden Fall lehrte Herr Th. Behrens kennen. Die Doppelsulfocyanide des Quecksilbers: $HgZn(CNS)_4$ und das entsprechende Kobaltsalz, ferner $Hg_2Cd(CNS)_6$ und endlich $HgCu(CNS)_4 . H_2O$ sind sämmtlich fähig, isomorphe Mischungen einzugehen, deren Formel $Hg\overset{\shortparallel}{R}(CNS)_4$ ist (Rec. trav. chim. Pays-Bas 1891, **10**, 57).

S. 167, 188, 215, 275 und **296**: Gegen meine Auffassung des Albits und des Anorthits als im Verhältniss der Morphotropie zu einander stehend und ihrer Mischungen, der Plagioklase, als morphotrope Mischungen, ferner gegen meine Ansicht, dass die Plagioklas-Mischungen eine Neigung sich einfachen Verhältnisszahlen zu nähern aufweisen, hat Herr Retgers in einem an mich gerichteten Schreiben seine Bedenken geäussert und Gegenansichten geltend gemacht. Ich muss indessen leider von einer Wiedergabe des Inhaltes jenes Briefes absehen, und zwar aus folgenden Gründen: zunächst weil ich meine von den üblichen abweichenden Ansichten nicht ohne genaue Kenntnissnahme derjenigen des Herrn Retgers niederschrieb, dann weil die Wiedergabe dieser letzteren mich naturgemäss zu einer Gegenäusserung veranlassen würde, für welche ich diesen Ort aber nicht als geeignet ansehe, und endlich weil ich die Hoffnung hege, dass Herr Retgers meiner Bitte nachkommen und seine Anschauungen in einer Abhandlung bekannt geben wird. Auf diese Weise wird Jedem, der Interesse an der Frage hat, Gelegenheit geboten, an der Discussion theilzunehmen.

S. 169, Anm. 2 einfügen: N. Jahrb. f. Miner. 1885, **1**, 96; „Die optischen Anomalien der Krystalle“ (Preisschr. gekr. u. herausgeg. v. d. Fürstl. Jablonowski'schen Ges. Nr. 29, auch Nr. 11 d. math.-naturw. Sect.), Leipzig, Hirzel, 1891, in 8°, S. 204 bis 313. Vergl. auch A. Karnojitzky (Ztschr. f. Kryst. 1891, **19**, 570 bis 592), wo eine Erklärung der optischen Anomalieen unter Berücksichtigung des Polymorphismus und der isodimorphen Mischungen angestrebt wird.

S. 169: Eine andere längst bekannte Reihe isomorpher Mischungen bietet der Apatit, in welchem schon G. Rose (Pogg. 1827, **9**, 212, vergl. auch hier S. 89) die Vertretung von Fl durch Cl nachwies. Die beiden sich mischenden Verbindungen sind $Ca_5P_3O_{12}Cl$ und $Ca_5P_3O_{12}Fl$, von denen übrigens die erstere in reinem Zustande in der Natur nicht an-

getroffen wird, dagegen von Herrn Ditte (vergl. S. 116) synthetisch dargestellt worden ist. G. Rose (l. c.), Kokscharow (Mater. z. Miner. Russl. 1854/57, **2**, 77) und Pusyrewskij (Verh. miner. Ges. St. Petersb. 1862, S. 59 bis 71) wiesen auf die Abhängigkeit der geometrischen Constanten von der Zusammensetzung und auf die Aenderung des specifischen Gewichtes mit derjenigen des Chlorgehaltes hin. Der erstgenannte Forscher meinte freilich, man könne „wohl von der gleichen chemischen Zusammensetzung auf gleiche Winkel und auf gleiches specifisches Gewicht schliessen, nicht aber umgekehrt". Die späteren Untersuchungen, an welche sich diejenigen der Herren Jeremejew und Nikolájew (in G. Romanówskij, Mater. z. Geol. d. Turkistan, St. Petersburg 1884, **2**, 143 und 151; Referat in Ztschr. f. Kryst. 1886, **11**, 389), sowie des Herrn Baumhauer (Ztschr. f. Kryst. 1891, **18**, 31) anschlossen, zeigten indessen den Zusammenhang all' dieser Eigenschaften, und zwar dass mit Zunahme des Winkels $(0001).(10\bar{1}1)$ und also der Axe c eine Abnahme des Chlorgehaltes und eine Zunahme des specifischen Gewichtes verbunden ist. Wenn in den tabellarischen Zusammenstellungen der genannten Autoren eine Verschiedenheit in der den einzelnen Apatiten zugewiesenen Stelle besteht, so liegt dies sowohl an der geringen Variation der Winkelwerthe und der specifischen Gewichte der Apatite, als auch an dem meist äusserst geringen Chlorgehalte.

S. 170: Zu ähnlichen negativen Ergebnissen in Bezug auf Proportionalität führten meine (Ztschr. d. geol. Ges. 1872, **24**, 477) und Baerwald's (Ztschr. f. Kryst. 1887, **12**, 228) Untersuchungen über die beeinflussende Wirkung des Calciumgehaltes der Cölestine (nicht Alstonite, wie Herr Fock in seiner Einl. i. d. chem. Kryst. 1888, S. 84 irrthümlich berichtet), diejenigen des Herrn Neminar (Tschermak's Miner. Mitth. 1876, S. 59) über die krystallographische Stellung des Barytocölestin u. s. w. Die Herren Fitz und Sansoni (Ztschr. f. Kryst. 1882, **6**, 70), welche Mischkrystalle von $Ca_2Ba(C_3H_5O_2)_3$ und $Ca_2Pb(C_3H_5O_2)_3$ erhielten, fanden weder in dem Axenverhältniss noch in den Brechungsexponenten eine Proportionalität.

S. 173 vor Zeile 9 v. u. des Textes einfügen: Unter den Mischkrystallen der beiden hexagonalen Hyposulfate des Strontiums und Bleies, von denen $SrS_2O_6 . 4H_2O$ optisch negativ, $PbS_2O_6 . 4H_2O$ optisch positiv ist, beobachtete H. de Senarmont (Ann. chim. phys. 1851 [3], **33**, 427) solche, die sich für je eine Farbe isotrop verhielten. Auch erklärte er (l. c. p. 435) die wechselnde Grösse des Winkels der optischen Axen bei den Topasen und Glimmern durch isomorphe Beimischungen, ja sagte, ohne die darauf bezüglichen Beobachtungen von B. Silliman jr. (Amer. Journ. sci. 1850 [2], **10**, 372) zu kennen, voraus, dass es Glimmer geben müsse, bei denen die Ebene der optischen Axen nicht der kurzen, sondern der langen Diagonale der Basis parallel (senkrecht zur Symmetrieebene) gelegen ist. Die Veränderlichkeit des Winkels der optischen Axen bei den Topasen hatte freilich schon Brewster (Gilb. Ann. 1821, **69**, 169) beobachtet und auf wechselnde Mengen Fluor bezogen. Und auch gegenwärtig noch wird die Ansicht, dass in dem Topas nicht eine Verbindung von constanter Zusammensetzung, sondern eine isomorphe Mischung vorliegt, wie mir scheint mit Unrecht, von mehreren Seiten vertreten. Für

die Glimmer zeigte Herr Tschermak (Wien. Akad. Sitzb. 1877, **76**, Abth. 1, 143 und Ztschr. f. Kryst. 1878, **2**, 49) die Abhängigkeit der Grösse des Winkels der optischen Axen von dem Eisengehalt. Als Glimmer erster Art werden bekanntlich diejenigen bezeichnet, bei denen die Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene gelegen ist, während Glimmer zweiter Art solche heissen, deren Ebene der optischen Axen mit der Symmetrieebene zusammenfällt. Drückt man mit $f+$ bezw. $f-$ die Zunahme bezw. Abnahme des positiven Winkels der optischen Axen mit zunehmendem Eisengehalt aus, so ergiebt sich:

Glimmer erster Art			Glimmer zweiter Art		
Anomit . . .	$\varrho > v$	$f+$	Meroxen . . .	$\varrho < v$	$f-$
Muscovit .	$\varrho > v$	$f+$	Phlogopit . .	$\varrho < v$	$f-$

Principiell könnte also ein Glimmer zweiter Art durch weitere Aufnahme von Eisen für je eine Farbe nach und nach optisch einaxig werden, dann wiederum zweiaxig, unter Auseinandertreten der Axen in einer zur Symmetrieebene senkrechten Ebene, also in einen Glimmer erster Art übergehen, womit auch die Umkehrung der Dispersion übereinstimmen würde. Es würden auf diese Weise Glimmer beider Arten eine gemeinsame Reihe bilden. — In Betreff ähnlicher Verhältnisse bei Pyroxenen und Abhängigkeit der Grösse des Auslöschungswinkels von dem Eisengehalte möge verwiesen werden auf die Arbeiten der Herren Tschermak (Min. Mitth. 1871, S. 17), Wiik (Ztschr. f. Kryst. 1883, **7**, 78; 1884, **8**, 208), Dölter (N. Jahrb. f. Miner. 1885, **1**, 43), Wülfing (Beitr. z. Kenntn. d. Pyroxenfamilie, Heidelberg 1891) u. a. m.

S. 183, Z. 3 v. u.: Vor Herrn Tschermak befasste sich Herr H. Schiff (vergl. Zusatz zu S. 124) mit dem Molekularvolum isomorpher Mischungen, welche er aber durchweg auf constante Mengenverhältnisse zurückführte.

S. 185: Dem Wunsche des Herrn Retgers entsprechend und mich seinen Ausführungen anschliessend, gebe ich hier den Wortlaut einer brieflichen Mittheilung, die er an mich richtete, wieder.

„Dass ich die Proportionalität in specifischem Volum und Gewichtsprocenten ausgedrückt habe, anstatt in specifischem Gewicht und Volumprocenten, thut mir jetzt noch leid. Ich verwendete den Begriff spec. Vol. $= \frac{1}{\text{spec. Gew.}}$ in meiner Dissertation, weil die Contraction der chemischen Verbindungen sich hierdurch einfacher und anschaulicher darstellen liess, als durch das spec. Gewicht, welches eine complicirtere Formel giebt. Für isomorphe Mischungen, bei denen keine Contraction stattfindet, verschwindet jedoch dieser Vortheil vollkommen. Der Ausdruck der Proportionalität in spec. Gewichten und Volumprocenten ist deshalb geeigneter, weil „spec. Gewicht" ein viel geläufigerer Begriff ist, als „spec. Volum", zumal letzterer oft im Sinne von „Molekularvolum" benutzt wird. Ferner finde ich es angezeigt und theoretisch viel richtiger, alle physikalischen Eigenschaften (auch die optischen) auf Volumprocente zu beziehen. Gewichtsprocente sind an sich ausgeschlossen, weil sie complicirte Formeln geben; Molekularprocente geben zwar annähernd die Wahrheit, nicht aber die theoretische Richtigkeit, z. B. eine sehr schwach

gebogene Curve statt einer Geraden. Bei isomorphen Mischungen denkt man sich auch nicht zwei *Molekel* neben einander, sondern zwei kleine *Volume* — und diese beiden Begriffe sind nicht identisch. Nur durch die Gegenüberstellung der betreffenden physikalischen Eigenschaft und der chemischen Zusammensetzung in Volumprocenten gelangt man zu einem einfachen und mathematisch richtigen Ausdruck. Leider ist es durchweg üblich, sich der Molekularprocente zu bedienen. Da die isomorphen Körper sehr wenig abweichende Molekularvolume besitzen, fällt der Fehler, der oft noch innerhalb der Beobachtungsfehlergrenze liegt, nicht so sehr ins Auge. Theoretisch ist es jedoch vollkommen unrichtig, ebenso bei den Brechungsindices u. s. w. wie beim spec. Gewicht. Ich habe mich in meiner französisch geschriebenen Arbeit (Ann. École polyt. de Delft, 1890, **5**, 189, Anm. 1) hierüber ausgelassen.“

S. 187: In einer brieflichen Mittheilung bemerkt Herr *Retgers*: „Was die Lücke bei den Hydrophosphaten betrifft, so sind die Grenzzahlen 20 und 80 nur als vorläufige rohe Schätzungen zu betrachten, welche ich deshalb angenommen habe, weil die guten Mischkrystalle nur in den vier äusseren Mischungen der Lösungen vorkommen (vergl. Ztschr. f. phys. Chem. 1889, **3**, 554). Da jedoch, wie bekannt, die Mischkrystalle in ihrer Zusammensetzung oft von derjenigen der Lösung bedeutend abweichen, so ist die Lücke wahrscheinlich anders, vermuthlich grösser als die angegebene. — Der Nachweis der grossen Lücke in der $KClO_4$—$TlClO_3$-Reihe rührt ganz von Herrn *Roozeboom* her.“

S. 190: Herrn *Retgers*, der seine Versuche über die Beurtheilung des Isomorphismus mittelst farbiger Mischkrystalle fortgesetzt hat (Ztschr. f. phys. Chem. 1892, **10**, 529), gelang es, den überraschenden Nachweis zu führen, dass auch die *Ferrate* zu der grossen Gruppe der Sulfate, Selenate u. s. w. gehören. Das Kaliumferrat, K_2FeO_4, lieferte mit K_2SO_4, K_2SeO_4, K_2CrO_4, K_2MoO_4 und K_2WO_4, mit den beiden letzteren unter Anwendung erforderlicher Vorsichtsmaassregeln, roth, braunroth und braun gefärbte Mischkrystalle. Auch hier zeigte sich K_2TeO_4 zur Bildung von Mischkrystallen nicht geneigt, krystallisirte vielmehr neben K_2FeO_4 farblos aus. Hingegen lieferten $K_2OsO_4 . 2H_2O$ und $K_2TeO_4 . 2H_2O$ farbige Mischkrystalle, wodurch die Zugehörigkeit des Tellurs zur Platingruppe eine neue Stütze erhielt. Kaliumruthenat lieferte weder mit der Sulfat- noch mit der Osmiat-Reihe Mischkrystalle, so dass das Ruthenium wie das Uran isolirt stehen dürfte. Ohne Ergebniss blieben auch die Versuche mit kupfersaurem, thalliumsaurem und wismuthsaurem Kalium, so dass auf diesem Wege ihre Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte.

Herrn *Wyrouboff* (Bull. soc. franç. de Minér. 1890, **13**, 77) ist der überzeugende Beweis zu verdanken, dass das von Herrn *de Marignac* (Mém. soc. phys. hist. nat. Genève 1855, **14**. 1ère part., p. 271) beschriebene Ammoniummolybdat, $(NH_4)_2MoO_4$, dazu dienen kann, das Chromat und Selenat in eine gemeinsame Gruppe unterzubringen. Durch Zurückführung der Gestalten der beiden letztgenannten Salze auf die von dem Genfer Forscher für das Molybdat gewählte Stellung ergiebt sich:

$(NH_4)_2MoO_4$ . . .	$a:b:c = 1,757 : 1 : 1,206$	$\beta =$	$99^0\,53'$
$(NH_4)_2SeO_4$ . . .	„ $= 1,7580 : 1 : 1,2060$	$\beta =$	$102^0\,45'$
$(NH_4)_2CrO_4$ . . .	„ $= 1,8152 : 1 : 1,2224$	$\beta =$	$102^0\,19'$

Im Anschluss daran zeigte Herr Wyrouboff, dass die rhombischen Glieder der Reihe, wenn man das übliche Axenverhältniss auf die Axe $a = 1$ bezieht, grosse Aehnlichkeiten mit den drei monoklinen Ammoniumsalzen aufweisen, indem ihre Axen b mit den Axen a der letzteren äusserst nahe übereinstimmen, während die Axen c um 0,07 bis 0,12 abweichen. Von dem hier vertretenen Standpunkte aus würden die beiden Gruppen als einander morphotrop aufzufassen sein.

S. 193: Kopf; muss heissen: Physikalische Eigenschaften isomorpher Mischungen.

S. 196: Gern entspreche ich einem Wunsche des Herrn Retgers, indem ich Nachstehendes aus einem seiner Schreiben wiedergebe:

„Wollen Sie in den „Nachträgen" betonen, dass die beiden Geraden des $(Mg,Fe)SO_4 . 7\,H_2O$ nicht parallel sind, wie es den Anschein hat. Diese Bitte spreche ich deswegen aus, weil in einem Referat über meine Arbeit in der Zeitschr. f. Kryst. 1891, **19**, 627 leider von „zwei Geraden, die einander parallel laufen" die Rede ist. In meiner ursprünglichen Zeichnung (Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **3**, 547) hat es freilich den Anschein, als ob die beiden Geraden parallel wären. Ich hätte besser gethan, ihre Neigung zu einander etwas zu übertreiben. Zu einer Parallelität ist durchaus keine Ursache vorhanden, weil beide Mischungsreihen von einander unabhängig sind. Sie sollen sich jedoch nicht, wie ich es früher (Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **4**, 614) irrthümlicher Weise darstellte, kreuzen. Dies ist praktisch wohl nicht möglich und theoretisch unwahrscheinlich."

S. 198: Im zweiten Absatz des Textes sind die Worte „in der Regel" durch „immer" zu ersetzen. Vergl. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 1890, **6**, 234.

S. 199: Herr Retgers bemerkt in einer briefl. Mitth.:

„Es ist mir nachträglich der Gedanke gekommen, dass es vielleicht empfehlenswerth wäre, falls ein Doppelsalz in der Mischungsreihe vorkommt, dies auch im Labilitäts-Schema zum Ausdruck zu bringen, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\text{rhomb.}\\ 0{,}59:1:0{,}70\end{matrix}\right\}\ 0{,}3\ \text{Proc.}\ AgNO_3 - \underset{(62{,}7\ \text{Proc.}\ AgNO_3)}{KAgN_2O_6} - KNO_3\ 0{,}5\ \text{Proc.}\ \left\{\begin{matrix}\text{rhomb.}\\ 0{,}94:1:1{,}37\end{matrix}\right.$$

Das Schema hat den Zweck, möglichst knapp ein Bild des Mischungsverhältnisses zu geben: man muss z. B. daraus sofort ersehen, dass die Mischung KNO_3, $AgNO_3$ ganz anderer Art ist, als die rein isodimorphe Mischung $NaNO_3$, $AgNO_3$. — Ebenso sehen sich die beiden Schemen auf S. 201 viel zu ähnlich, während sie doch im Grunde ganz verschieden sind. Sie würden sich besser durch folgende ersetzen lassen:

$$\text{(mon.)}\ 0{,}5\ \text{Proc.}\ AgClO_3 - \underset{(61\ \text{Proc.}\ AgClO_3)}{KAgCl_2O_6} - KClO_3\ 0{,}5\ \text{Proc. (tetr.)}$$
$$\text{(mon.)}\ 0{,}5\ \text{Proc.}\ NaClO_3 \text{———————————} KClO_3\ 0{,}5\ \text{Proc. (reg.)}$$

Schliesslich könnte man das Schema auch auf isomorphe Mischungen, bei denen eine Lücke vorkommt, anwenden:

$$20\ \text{Proc.}\ H_2KPO_4 - H_2NH_4PO_4\ 20\ \text{Proc.}$$
$$36{,}6\ \text{Proc.}\ KClO_3 - TlClO_3\ 2{,}1\ \text{Proc.}$$

Das Schema hört dann natürlich auf, ein „Labilitäts-Schema" zu sein und wird, was es auch eigentlich sein soll, ein Mischungsschema."

S. 201: Wiederum Herrn Retgers verdanke ich folgende Bemerkung: „Die Angabe des Herrn Mallard, dass $KClO_3$ mit 22,1 Proc. $NaClO_3$ krystallisiren kann, kommt mir recht fraglich vor. Ich vermochte in ausgesucht reinen, vollkommen einschlussfreien $KClO_3$-Blättchen, welche in einer $NaClO_3$-reichen Lösung neben Würfeln des letzteren Salzes entstanden und also den Maximalgehalt an diesem besitzen mussten, nur Spuren von Na, ebenso in den Würfeln nur Spuren von K nachzuweisen. Dasselbe findet auch bei $NaNO_3$ und KNO_3 statt, welche aus einer gemischten Lösung zu ungefähr gleichen Theilen neben einander fast chemisch rein auskrystallisiren. Ich halte den Nachweis dieser Spuren in absolut einheitlichen Krystallen für viel entscheidender, als die Schlüsse aus Analysen verhältnissmässig grosser, jedenfalls Mutterlauge einschliessender Krystalle.“ Im Uebrigen verweist Herr Retgers auf seine Ausführungen in Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 57, wo der deutliche chemische Gegensatz zwischen K und Na, die geringe Mischbarkeit ihrer Verbindungen, dagegen die Neigung zur Doppelsalzbildung betont wird.

Ein anderer Widerspruch besteht zwischen den Angaben der Herren Retgers (Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, **8**, 52) und Th. Behrens (Rec. trav. chim. Pays-Bas 1891, **10**, 50) über den Isomorphismus von Ag_2CrO_4 und Ag_2SO_4. Der erste Forscher verneint ebenso entschieden das Zustandekommen von Mischkrystallen beider Salze, wie der zweite es bejaht. Die notorische Differenz im Habitus der Krystalle lässt übrigens, wenn überhaupt eine Beziehung vorhanden ist, eher Isodimorphie vermuthen, wenngleich beide Formen rhombisch sind.

Herr Wyrouboff, welcher die Beobachtung des Herrn Muthmann über die Zugehörigkeit des Ammoniumchromats, $(NH_4)_2CrO_4$, zum monoklinen System (vergl. S. 190) bestätigte, fand (Bull. soc. franç. de Minér. 1890, **13**, 81 und 85), dass es dennoch mit dem rhombischen Sulfat, $(NH_4)_2SO_4$, einige Analogieen aufweist. Zunächst zeigte er, dass auf einen Krystall des Chromats sich Sulfatkrystalle in orientirter Lage absetzen, was freilich nicht immer zu irgend welchen Schlüssen berechtigt; dann aber, dass beide Salze mit einander Mischkrystalle und zwar von zwei Gestalten liefern: rhombische, wenn sie bis zu 50,72 Proc. Sulfat (nicht Chromat, wie Herr Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, **10**, 542 aus Versehen wiedergiebt), und monokline, wenn sie über 86,1 Proc. Chromat enthalten. Das Labilitätsschema ist demnach:

(rhomb.) 49,20 Proc. $(NH_4)_2CrO_4$—$(NH_4)_2SO_4$ 13,90 Proc. (mon.).

Herr Wyrouboff fügt hinzu: „Il faut conclure de là que les deux formes existent pour les deux sels, que la forme clinorhombique est extrêmement instable dans le sulfate et la forme orthorhombique assez stable dans le chromate.“ Diese Aeusserung verdient verzeichnet zu werden als Anzeichen einer Wandlung zu ruhigeren Auffassungen, verglichen mit denjenigen, welchen der genannte Forscher sonst huldigte.

S. 205: Als ein Beispiel isodimorpher Mischungen bei organischen Verbindungen darf dasjenige vom Calcium-Baryum- und vom Calcium-Blei-Propionat angeführt werden. Die Herren Fitz und Sansoni (Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**, 68) geben an:

$2\,Ca(C_3H_5O_2)_2 . Ba(C_3H_5O_2)_2$ regulär

$2\,Ca(C_3H_5O_2)_2 . Pb(C_3H_5O_2)_2$ tetragonal $a:c = 1:0{,}9787$.

Die Mischungen gehören theils der einen, theils der anderen Symmetrie an und das Labilitätsschema wäre:

(tetr.) 11,3 Proc. CaBa-Salz—CaPb-Salz 85,5 Proc. (regul.).

S. 208, Anm. 1 lies: Handl. statt: Handb.

S. 211: Herr Retgers (Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, **9**, 385) hat die Angaben des Herrn Lehmann über Mischbarkeit von Salmiak mit Metallchloriden verschiedenartiger Zusammensetzung einer Prüfung unterzogen und bestätigt gefunden. Die stark doppelbrechenden Würfel lassen vorläufig lediglich die eine Erklärung zu, dass der isotrope Salmiak die fremden doppelbrechenden Chloride als Einlagerungen aufnimmt, da die Stärke der Doppelbrechung zu bedeutend ist, um auf Spannungen zurückgeführt werden zu können. — Herr Roozeboom (Zeitschr. für phys. Chem. 1892, **10**, 145 ff.) zeigte, dass das in den Salmiak eintretende Eisenchlorid höchst wahrscheinlich das monokline Hydrat $Fe_2Cl_6 . 7\,H_2O$ ist, wiewohl die Wasserbestimmung fast genau auf ein unbekanntes $Fe_2Cl_6 . 8\,H_2O$ führt. Er beobachtete ein nachträgliches Trüb- und Isotropwerden der „Eisensalmiak"-Krystalle, hat aber zur Erklärung dieser Erscheinung die wenig glückliche Annahme gemacht, dass das Eisenchlorid sich nach und nach in eine unbekannte reguläre labile Modification umwandeln mag. Grössere Wahrscheinlichkeit darf Herrn Retgers' Erklärungsversuch (Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, **10**, 550 ff.) beanspruchen, nach welchem das Isotropwerden auf Doppelsalzbildung beruht. Das hierfür in Anspruch genommene Doppelsalz $(NH_4Cl)_2 . Fe_2Cl_6 . 2\,H_2O$ ist freilich rhombisch (?) und ausgesprochen doppelbrechend; Herr Retgers ist indessen der Meinung, dass diese Doppelbrechung in Folge der die Trübung der Würfel bedingenden, regellosen Aggregation der neugebildeten Kryställchen nicht zur Geltung gelangt. — Herrn Schroeder van der Kolk (Zeitschr. f. phys. Chem. 1893, **11**, 166) gelang die Darstellung eines regulär krystallisirenden Fe_2Cl_6-Hydrats, vielleicht des von Herrn Roozeboom angegebenen mit $8\,H_2O$. Eine „isomorphe" Mischung einer solchen Verbindung mit NH_4Cl bleibt aber immerhin ausgeschlossen. — Die ganze Frage ist übrigens zu ungenügend aufgeklärt, um hier näher behandelt zu werden. Nur eines darf mit Bestimmtheit behauptet werden, dass nämlich in den Mischungen des Salmiaks mit den abweichend zusammengesetzten Chloriden, sowie in den übrigen von Herrn Lehmann beobachteten ähnlichen Fällen Erscheinungen vorliegen, welche mit dem Isomorphismus und isomorphen Mischungen nichts gemein haben und daher mit Herrn Retgers zweckmässig als „Mischungsanomalieen" bezeichnet werden dürfen.

S. 215, Anm. 3 hinzufügen: und Bull. soc. minér. de Fr. 1882, **5**, 266.

S. 217: Gegen die von mir aufgeworfene Frage, ob der nahezu gleiche Grad der Löslichkeit nicht als eine für den Isomorphismus wesentliche Eigenschaft angesehen werden dürfte, macht Herr Retgers Gegengründe geltend, deren Berechtigung ich voll anerkenne; zugleich gestehe ich zu, die betreffende Aeusserung unüberlegt gethan zu haben. Herr

Retgers sagt: „$CaFl_2$ und $CaCl_2$ sind beide regulär; das erste ist fast unlöslich, das zweite dagegen äusserst zerfliesslich. Aus wässeriger Lösung können daher niemals Mischkrystalle entstehen, die beiden Verbindungen aber dennoch isomorph sein. Es könnte ja andere Flüssigkeiten geben, in welchen der überaus grosse Gegensatz in der Löslichkeit nicht besteht. Auch aus ihrer eigenen Lösung, d. h. aus dem Schmelzfluss, können sie vielleicht gemischt krystallisiren. Andere mit einer ähnlichen grossen Löslichkeitsdifferenz in Bezug auf Wasser könnten vielleicht in Dampfform, durch Sublimation Mischkrystalle liefern. — $AgCl$ ist in Wasser unlöslich, $AgFl$ dagegen zerfliesslich. Aus wässeriger Lösung wäre ein Zusammenkrystallisiren ausgeschlossen; nicht aber aus einer ammoniakalischen. Es ist dies allerdings kein Beispiel von isomorphen, sondern von isodimorphen Mischungen, da $AgCl$ regulär, $AgFl$ tetragonal ist; das Princip bleibt aber dasselbe. Gleiche oder ungefähr gleiche Löslichkeit kann auch schon von vornherein deshalb niemals als eine Bedingung für den Isomorphismus gelten, weil sie sich immer nur auf eine bestimmte Flüssigkeit bezieht, demnach einen besonderen Fall darstellt, während der Isomorphismus eine allgemeine Eigenschaft ist. Verschiedene Flüssigkeiten geben ganz abweichende Löslichkeitsdifferenzen für zwei isomorphe Körper. Darauf beruht ja die Trennung von Ca und Sr, welche als Nitrate in Wasser gut löslich sind, während Aether-Alkohol nur $Ca(NO_3)_2$ löst. — Dass isomorphe Mischungen auch bei Körpern mit recht verschiedener Löslichkeit zu Stande kommen, lehrt das Beispiel von den in klaren Mischwürfeln krystallisirenden $NaCl$ und $AgCl$ oder auch dasjenige von den Mischkrystallen des wenig löslichen $KClO_4$ und des leicht löslichen $KMnO_4$."

S. 231, Anmerkung zu Zeile 4 v. u.: Herr Retgers hat neuerdings (Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, **10**, 543, Anm.) mit besonderem Nachdruck die Gestaltähnlichkeit der Morphotropen hervorgehoben und ausgeführt, dass bei der Beurtheilung ihrer Beziehungen auf diese Aehnlichkeiten, nicht aber auf die Veränderung der Gestalt einer Anfangsubstanz in Folge von Substitution oder sonstigen chemischen Umwandlungen das Hauptgewicht zu legen sei. So dürfen, ja müssen zwei Körper von verwandter chemischer Zusammensetzung als morphotrop bezeichnet werden, selbst wenn sie beide in derselben Symmetrieabtheilung des regulären Systems krystallisiren, obwohl in einem solchen Falle von einer Gestaltänderung natürlich nicht die Rede sein kann, da sie geometrisch null ist. — Herr Retgers hat darin unbedingt recht, wiewohl, wie er selbst zugiebt, auch bisher die morphotropen Beziehungen, d. h. die Aenderung der Gestalt mit der Aenderung der Zusammensetzung durch Vergleiche der Gestalten ermittelt wurden, und Vergleiche nur da möglich sind, wo Aehnlichkeiten bestehen. Nur durch die Beobachtung des „Hemiisomorphismus", der „partiellen Isomorphie" ist die Aufdeckung dieser Beziehungen ermöglicht worden. — Früher (Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, **3**, 559 und 1890, **6**, 193 bis 205) hatte derselbe Forscher sich gegen die Ansicht, dass der Isomorphismus ein Specialfall der Morphotropie sei, ausgesprochen und betont, dass die Gestaltänderung durch Substitution sprungweise, also keinesfalls continuirlich vor sich gehe und die Morphotropie daher eine ganz andere physikalische Erscheinung sei, als

der Isomorphismus. Er hat dabei die sowohl physikalisch als auch geometrisch unmerklichen Uebergänge in den Mischkrystallen zweier isomorphen Körper im Auge gehabt. — Es ist jedoch nicht zu vergessen, dass eine Substitution oder eine sonstige Einwirkung durch zwei nahe verwandte Radicale an einer und derselben Anfangsubstanz ähnliche morphologische Aenderungen hervorrufen können und in den meisten Fällen auch thatsächlich bewirken. Der Anfangsubstanz gegenüber sind beide Derivate morphotrop und zwar in durchaus ähnlicher Weise — isomorphotrop; unter sich sind sie aber isomorph. — Der Sprung besteht auch zwischen zwei isomorphen Körpern, sofern man sie als chemische Individuen betrachtet und von ihren Bindegliedern, den Mischungen, die ja nur durch ihre gegenseitige Einwirkung entstehen können, absieht. An und für sich verglichen, sind auch sie einander morphotrop. — Kalium- und Ammoniumsalze derselben Säure, Chloride, Bromide und Jodide desselben Radicals sind stets einander morphotrop, mögen sie dabei isomorph oder isodimorph sein oder auch einander ferner stehen. Dass der Isomorphismus eine durch typische Eigenschaften vollkommen scharf charakterisirte Erscheinung ist, ändert dabei nichts an der soeben zum Ausdruck gebrachten Auffassung. — Morphotrop sind alle Körper, die chemisch verwandt sind, die einen gemeinsamen „Kern" besitzen; isomorph hingegen nur solche, die durchaus analoge Zusammensetzung und gleiche Constitution besitzen. Dass die letzteren in die erstere Kategorie mit inbegriffen sein müssen, liegt auf der Hand.

S. 265: Neue Belege für eine nicht immer isomorphotrope Wirkung von K, Rb und Cs wie auch von Cl, Br und J liefern die krystallographischen Untersuchungen des Herrn S. L. Penfield an den von Herren H. L. Wells und H. L. Wheeler dargestellten Tri- und Pentahaloïden der Alkalimetalle. Die Reihe der Trihaloïde (Amer. Journ. sci. 1892 [3], **43**, 17 und 475 und Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **1**, 85 und 442) ist folgende:

CsJ_3	rhombisch	$a:b:c$	= 0,6824 : 1 : 1,1051	
RbJ_3	„	„	= 0,6858 : 1 : 1,1234	
KJ_3	monoklin	„	= 0,7065 : 1 : ?	$\beta = 93^0\,12{,}5'$
$CsBrJ_2$	rhombisch	„	= 0,6916 : 1 : 1,1419	
$CsBr_2J$	„	„	= 0,7203 : 1 : 1,1667	
$RbBr_2J$	„	„	= 0,7130 : 1 : 1,1640	
KBr_2J	„	„	= 0,7158 : 1 : 1,1691	
$CsClBrJ$ . . .	„	„	= 0,7230 : 1 : 1,1760	
$RbClBrJ$ . . .	„	„	= 0,7271 : 1 : 1,1745	
$CsCl_2J$	„	„	= 0,7373 : 1 : 1,1920	
$RbCl_2J$	„	„	= 0,7341 : 1 : 1,1963	
KCl_2J	monoklin	„	= 0,7335 : 1 : 1,2204	$\beta = 96^0\,40'$
$CsBr_3$	rhombisch	„	= 0,6873 : 1 : 1,0581	
$RbBr_3$	„	„	= 0,6952 : 1 : 1,1139	
$CsClBr_2$ . . .	„	„	= 0,699 : 1 : ?	
$RbClBr_2$ . . .	„	„	= 0,70 : 1 : 1,1269	
$CsCl_2Br$	„	„	= 0,7186 : 1 : 1,1237	
$RbCl_2Br$ . . .	„	„	= 0,7146 : 1 : 1,1430	

Die Verbindungen weisen mehr oder weniger habituelle Unterschiede auf; ausserdem sind zwei der Kaliumverbindungen, abweichend von den übrigen, monoklin. Herr Penfield betont auch die nicht intermediäre Stellung in geometrischer Beziehung der Zwischenglieder gegenüber den-

jenigen, welche nur ein Haloïd enthalten; ferner, dass sich eine Continuität in den geometrischen Constanten ebenso wenig wie im Molekularvolum ergiebt. Berücksichtigt man, dass die Zwischenglieder Verbindungen nach festen Verhältnissen und keine Mischungen sind, so wird ihr Verhalten nicht abnorm erscheinen.

Von den Pentahaloïden sind nur drei untersucht (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **2**, 255).

		$a:b:c$	
$CsCl_4J$ . .	monoklin	0,9423 : 1 : 0,4277	$\beta = 93^0\,40'$
KCl_4J . . .	„	0,9268 : 1 : 0,4473	$\beta = 95^0\,42'$
CsJ_5 . . .	triklin	0,9890 : 1 : 0,4277	$\alpha = 83^0\,4'$, $\beta = 90^0\,4{,}5'$, $\gamma = 89^0\,38{,}5'$

In dieser Reihe ist nicht das Verhalten des Metalles verschieden, sondern die Einwirkung des Jods merklich, welche in der ersten Reihe nur undeutlich zum Vorschein kommt.

Während die Doppelhaloïdverbindungen des Silbers und der Alkalimetalle: $2\,CsCl\,.\,AgCl$, $2\,RbJ\,.\,AgJ$ und $2\,KJ\,.\,AgJ$ alle rhombisch und durchaus isomorph sind (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **2**, 301), ergiebt sich bei den Chlor- und Bromauraten des Rubidiums und Caesiums (ibid. 1892, **2**, 304) ein merklich verschiedenes Verhalten der beiden Alkalimetalle:

$CsAuCl_4$	monoklin	$a:b:c$	= 1,1255 : 1 : 0,7228	$\beta = 108^0\,24'$
$CsAuBr_4$	„	„	= 1,1359 : 1 : 0,7411	$\beta = 109^0\,35{,}5'$
$RbAuCl_4$ . . .	„	„	= 1,1954 : 1 : 0,7385	$\beta = 104^0\,28'$
$RbAuBr_4$ . . .	„	„	= 1,1951 : 1 : 0,7256	$\beta = 103^0\;\;6{,}5'$

Auch in der folgenden Reihe der Caesium-Mercuri-Haloïde (Wells und Penfield, Amer. Journ. sci. 1892 [3], **44**, 311 und Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, **2**, 402 und 420) ist das abweichende krystallographische Verhalten der jodhaltigen Glieder durchweg zu beobachten:

		$a:b:c$	
Cs_3HgCl_5 . . .	rhomb. (monokl.-hemiëdr.)	0,7976 : 1 : 0,6605	
$Cs_3HgCl_3Br_2$ . .	„ „ „	0,7882 : 1 : 0,6527	
Cs_3HgBr_5 . . .	„ „ „	0,7966 : 1 : 0,6656	
Cs_3HgJ_5	„ (sphen.-hemiëdr.)	0,5362 : 1 : 0,9798	
$Cs_3HgBr_3J_2$ . .	„ „ „	?	
Cs_2HgBr_4 . . .	rhombisch	0,5706 : 1 : 1,4715	
$Cs_2HgCl_2Br_2$ . .	„	0,567 : 1 : ?	
Cs_2HgJ_4	monoklin	1,3155 : 1 : 0,9260	$\beta = 110^0\,4'$
$Cs_2HgBr_2J_2$ . .	„	?	
$CsHgCl_3$	dimorph: regulär u. rhomb.	0,5774 : 1 : 0,4088	
$CsHgClBr_2$ . .	„ „ „ „	0,5774 : 1 : 0,4088	
$CsHgBr_3$ . . .	„ „ „ monokl.	1,0124 : 1 : 0,7072	$\beta = 92^0\,53'$
$CsHgBrJ_2$ . . .	„	0,978 : 1 : 0,743	$\beta = 92^0\,56{,}5'$

$CsHgCl_3$ und $CsHgClBr_2$ zeigen übrigens ausser der regulären und rhombischen Form auch noch eine, welche zwar auf das rhombische Axenverhältniss bezogen werden kann, jedoch einen durchaus triklinen Habitus besitzt. Auch bekommen viele der beobachteten Formen, wenn rhombisch aufgefasst, recht complicirte Indices. Liegt vielleicht Trimorphie vor?

		$a:b:c$	
$CsHg_2Cl_5$	monoklin	1,6099 : 1 : 1,3289	$\beta = 101^0\;\;6'$
$CsHg_2ClBr_4$	rhombisch	0,586 : 1 : ?	
$CsHg_2Br_5$	„	0,590 : 1 : 1,15	

		$a:b:c$	
$CsHg_5Cl_{11}$	monoklin	0,7233 : 1 : 0,4675	$\beta = 94^0\ 8'$
$CsHg_5ClBr_{10}$	„	0,7111 : 1 : 0,4561	$\beta = 94^0\ 31'$

Die Herren Ira Remsen und G. M. Richardson (Amer. chem. Journ. 1892, 14, 100) nehmen Alkali-Zinnhaloïde zum Ausgangspunkt für Betrachtungen über die sich im Axenverhältniss äussernden Einflüsse von K gegenüber Am und von Cl gegenüber Br. Die Reihe ist folgende:

$K_2SnCl_4 . 2H_2O$	rhombisch	$a:b:c$ = 0,6852 : 1 : 0,7586
$Am_2SnCl_4 . 2H_2O$	„	„ = 0,6789 : 1 : 0,7522
$Am_2SnBr_4 . 2H_2O$	„	„ = 0,6781 : 1 : 0,7492
$K_2SnBr_4 . 2H_2O$	„	„ = 0,6828 : 1 : 0,7467

Aus den Werthen:

	KCl—KBr	AmCl—AmBr	KCl—AmCl	KBr—AmBr
Axe a	0,0024	0,0008	0,0063	0,0047
Axe c	0,0119	0,0030	0,0064	— 0,0025

ergiebt sich, dass sowohl bei den K-Salzen, als auch bei den Am-Salzen die Differenz der a-Axen geringer als der c-Axen ist und dass sie bei den K-Salzen mehr beträgt. Während die Chloride in beiden Axen eine gleiche Differenz zeigen, ist sie bei den Bromiden für die a-Axe erheblich grösser als für die c-Axe, zumal diese letzte Differenz im Gegensatz zu allen übrigen eine negative ist.

S. 267: Zu den Fluoxymolybdaten sind noch zwei Fluoxypermolybdate, welche Herr Bucca (bei Piccini, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, 1, 56 bis 59) untersuchte, hinzuzufügen. Es sind dies die einfach gewässerte Kalium- und die entsprechende Rubidiumverbindung. Die Aehnlichkeit mit den von Herrn E. Scacchi beschriebenen Verbindungen tritt bei der von Herrn Bucca gewählten Stellung der Krystalle kaum hervor, wenn auch die Winkelwerthe fast vollkommen mit denen jener Reihe übereinstimmen. Auch der Habitus der Krystalle ist durchaus ähnlich. Giebt man den Gestalten, welche Herr Bucca als {100}, {001} und $\{00\bar{1}\}$ bezeichnet, die Bedeutung von {001}, $\{\bar{1}01\}$ und {101}, so ergiebt sich folgende Reihe:

$Rb_2MoO_3Fl_4 . H_2O$ . . .	monoklin	$a:b:c$ = 1,0525 : 1 : 1,0135	$\beta = 101^0\ 59'$
$K_2MoO_3Fl_4 . H_2O$ . . .	„	„ = 1,0908 : 1 : 1,0705	$\beta = 102^0\ 15'$
$K_2MoO_2Fl_4 . H_2O$ . . .	„	„ = 1,0006 : 1 : 0,9994	$\beta = 103^0\ 29'$
$K_2MoOFl_5 . H_2O$	„	„ = 0,9998 : 1 : 1,0320	$\beta = 99^0\ 3,5$

Es liegen ferner Beobachtungen des Herrn E. Petersen über Fluorverbindungen des Vanadiums und seiner nächsten Analoga (Journ. f. pr. Chem. 1889 [2], 40, 44 und 193) und von den Herren A. Piccini und G. Giorgis über Fluoxy-, Fluoxhypo- und Fluovanadate (Gazz. chim. ital. 1892, 1, 55) vor. Nach der erstgenannten Arbeit sollen die Verbindungen $(NH_4)_3RFl_6$ mit R = V, Cr, Ti, Fe (vielleicht auch Al), von denen das Fe-Salz bereits von Herrn de Marignac (Ann. chim. phys. 1860 [3], 60, 306) als in regulären Oktaëdern krystallisirend beschrieben worden ist, sämmtlich regulär sein. Mit ihnen morphotrop sind die doppelbrechenden oktaëderähnlichen Krystalle von $(NH_4)_3VOFl_5$ und $(NH_4)_3VO_2Fl_4$ (vergl. auch Piccini und Giorgis, l. c. p. 64 und 83),

was an die Reihe $(NH_4)_3ZrFl_7$ erinnert. Eine weitere Analogie zwischen V und Cr ergiebt sich aus den monoklinen Salzen



$$CoVFl_5 . 7\,H_2O \quad \text{und} \quad CoCrFl_5 . 7\,H_2O$$
$$NiVFl_5 . 7\,H_2O \quad \text{und} \quad NiCrFl_5 . 7\,H_2O.$$

Zu diesen Beobachtungen fügen die beiden italienischen Forscher noch hinzu, freilich ebenfalls ohne Messungen anzuführen, den „Isomorphismus" der rhombischen Verbindungen:



$$ZnVO_2Fl_3 . 7\,H_2O, \qquad ZnVOFl_4 . 7\,H_2O, \qquad ZnVFl_5 . 7\,H_2O,$$

von denen die erstere von Herrn Baker (Ann. Chem. Pharm. 1880, **202**, 261) irrthümlich als $Zn_2OFl_2 . 2\,VOFl_3 . 14\,H_2O$ und als monoklin beschrieben wurde.

S. 271: Bei $(NH_4)_2CrO_4$ ist $\beta = 102^0\,19'$ und nicht $90^0\,39'$, wie aus Versehen angegeben worden ist.

In einer Arbeit über Doppelsulfate des Cers mit Am, K und Tl (Bull. soc. franç. de Minér. 1891, **14**, 83) giebt Herr Wyrouboff an, dass die meisten dieser Verbindungen verschiedenen Wassergehalt aufweisen, „ce qui les empêche d'être isomorphes entre elles, ou avec les combinaisons des familles voisines. Dans les cas rares où cette hydratation est identique, la forme cristalline est différente, probablement par suite de dimorphisme et de l'existence d'une forme instable". Im Zusatz zu S. 201 ist bereits auf die erfreuliche Wandlung der Ansichten dieses Forschers hingewiesen worden. Dort nimmt er Isodimorphie auf Grund isodimorpher Mischungen an, hier setzt er Dimorphismus als wahrscheinlich voraus, weil zwei sonst analoge Salze nicht isomorph sind, und will als isomorph nicht mehr zwei Körper anerkennen, wenn sie zwei verschiedenen Systemen angehören oder wenn sie verschiedenen Wassergehalt besitzen. Einstmals eiferte Herr Wyrouboff gegen derartige Ansichten und bezeichnete den von ihm bekämpften und nunmehr vertretenen Standpunkt als „orthodox" (Bull. soc. minér. de Fr. 1880, **3**, 128) in offenbarer Verkennung des Gegensatzes zwischen einer auf Thatsachen fussenden Ueberzeugung und einem blinden Glauben. — Nur mit der Morphotropie kann sich Herr Wyrouboff immer noch nicht befreunden oder eigentlich mit dem Wort (Bull. soc. franç. de Minér. 1890, **13**, 91), welches für uns die Erscheinung bezeichnet, was ihn nicht hindert, zwischen Verbindungen, die nach obiger Bemerkung auch ihm selbst nicht mehr isomorph erscheinen dürften, geometrische Vergleiche anzustellen. So findet er eine geometrische Annäherung zwischen den Sulfaten u. s. w. der Kalium-Ammoniumreihe einerseits und der Natrium-Silberreihe andererseits, wobei er aber ausdrücklich hervorhebt: „On sait en effet que le sulfate de soude donne avec les sulfates d'ammoniaque et de potasse des sels doubles, non des mélanges isomorphes" (l. c. p. 93). Uebrigens was morphotrope Vergleiche anbetrifft, so stellt sie Herr Wyrouboff in allen seinen jüngsten Arbeiten an, vermeidet aber, die gefundenen, oft allerdings gekünstelten Beziehungen mit irgend einem Namen zu bezeichnen. Immerhin ist dies ein Fortschritt gegen früher, wo Alles schlechtweg „isomorph" hiess.

S. 272: Herr Wyrouboff (Bull. soc. franç. de Minér. 1892, **15**, 63) beschreibt eine grosse Reihe von Metawolframaten:

1.	$(NH_4)_2W_4O_{13} . 8H_2O$.	tetragonal	$a:c$	$= 1:0{,}9747$	
2	$Rb_2W_4O_{13} . 8H_2O$ . .	„	„	$= 1:0{,}9902$	
3.	$Na_2W_4O_{13} . 10H_2O$ . .	„	„	$= 1:0{,}9930$	
4.	$MnW_4O_{13} . 10H_2O$ . .	„	„	$= 1:0{,}9919$	
5.	$CdW_4O_{13} . 10H_2O$ . .	„	„	$= 1:0{,}9936$	
6.	$DiW_4O_{13} . 9H_2O$ . . .	rhombisch	$a:b:c$	$= 0{,}9736:1:1{,}2952$	
7.	$CeW_4O_{13} . 9H_2O$ . . .	„	„	?	
8.	$LaW_4O_{13} . 9H_2O$ . . .	„	„	?	
9.	$BaW_4O_{13} . 9^1/_2 H_2O$ . .	„	„	$= 0{,}9962:1:1{,}5070$	
10.	$CoW_4O_{13} . 9^1/_2 H_2O$ . .	„	„	$= 0{,}9878:1:1{,}3764$	
11.	$SrW_4O_{13} . 8H_2O$ . . .	monoklin	$a:b:c$	$= 1{,}0556:1:0{,}7999$	$\beta = 90^0 21'$
12.	$MgW_4O_{13} . 8H_2O$ . .	„	„	$= 0{,}6763:1:0{,}7792$	$\beta = 106^0 43'$
13.	$ZnW_4O_{13} . 8H_2O$ . . .	„	„	$= 0{,}6626:1:0{,}7557$	$\beta = 105^0 57'$
14.	$NiW_4O_{13} . 8H_2O$ . . .	„	„	$= 0{,}6555:1:0{,}7464$	$\beta = 106^0 22'$
15.	$CaW_4O_{13} . 10H_2O$ . .	triklin	$a:b:c$	$= 1{,}0070:1:1{,}3694$	$\alpha = 91^0 2'$
					$\beta = 93^0 0'$
					$\gamma = 90^0 16'$
16.	$CeW_4O_{13} . 10H_2O$ . .	„	„	$= 0{,}9838:1:0{,}5825$	$\alpha = 96^0 43'$
					$\beta = 92^0 34'$
					$\gamma = 91^0 30'$
17.	$LaW_4O_{13} . 10H_2O$ . .	„	„	$= 0{,}9859:1:0{,}5786$	$\alpha = 97^0 2'$
					$\beta = 93^0 50'$
					$\gamma = 89^0 2'$
18.	$DiW_4O_{13} . 10H_2O$ . .	„	„	?	

Abgesehen davon, dass diese Untersuchung diejenige des Herrn Scheibler (Journ. f. pr. Chem. 1861, **83**, 273) und die Angaben des Herrn D. Klein (Bull. soc. minér. de Fr. 1882, **5**, 262) vielfach berichtigt, hat sie den Vorzug, auf Beziehungen zwischen den einzelnen Gliedern hinzuweisen. Merkwürdig ist die Beobachtung, dass das Ba- und das Co-Salz Mischkrystalle mit 7 bis 12,7 Proc. des letzteren liefern, welche geometrisch dem Ba-Salz durchaus entsprechen, in der Grösse des Winkels der optischen Axen aber intermediär sind. Noch auffallender ist das Zustandekommen von Mischkrystallen des Na- und des Mn-Salzes, mit 62,7 Proc. des ersteren. Dagegen sind die Krystalle, welche das Na- und das Am-Salz liefern, nicht sicher als Mischkrystalle anzusehen, denn ihre Analyse deutet ebenso gut auf eine Mischung mit $10H_2O$, als auch auf eine Verbindung nach festen Verhältnissen, und zwar kann sie entweder als



$$3Na_2W_4O_{13} . 10H_2O + (NH_4)_2W_4O_{13} . 10H_2O$$

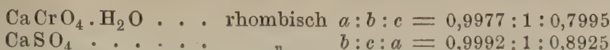
oder aber als



$$3Na_2W_4O_{13} . 10H_2O + (NH_4)_2W_4O_{13} . 8H_2O$$

aufgefasst werden. Liegt eine Mischung vor, so darf sie als eine morphotrope Mischung angesehen werden; ist es aber ein Doppelsalz, so würde Morphotropie zwischen ihm und den beiden auch unter sich morphotropen Componenten anzunehmen sein. Wenn Herr Wyrouboff bemerkt (l. c. p. 87): „Il serait étrange de voir un sel changer d'hydratation sans changer sa forme cristalline; on ne connaît du moins jusqu'ici aucun exemple de ce genre", so mag er an seine eigenen Angaben über die nahen Gestalten der Natriumchromate mit verschiedenem Wassergehalt (vgl. S. 271) und andere oben angeführten Fälle erinnert werden. Als isomorph dürfen gelten 1 und 2, 4 und 5, 6 bis 8, 9 und 10, 12 bis 14, 16 bis 18. Die Schreibweise der Cer-, Lanthan- und Didym-Verbindungen beruht auf der Annahme, dass die Atomgewichte dieser Elemente $^2/_3$ derjenigen sind, welche das periodische System angiebt.

Herr Wyrouboff vergleicht auch (Bull. soc. franç. de Minér. 1891, **14**, 203):



$CaCrO_4 . H_2O$ . . . rhombisch $a : b : c = 0,9977 : 1 : 0,7995$
$CaSO_4$ . . . . . . „ $b : c : a = 0,9992 : 1 : 0,8925$

Herr A. E. Nordenskiöld (Öfv. k. Vet.-Akad. Förh. 1874, **30**, årg. Nr. 7, p. 3 bis 12) stellt zahlreiche Vergleiche zwischen wasserfreien und wasserhaltigen Salzen mit verschiedenem Wassergehalt an, wobei die Aehnlichkeiten allerdings fast durchgängig mit Hülfe von Multiplicationen der Axenwerthe hergestellt werden.

Herr Julius Thomsen (Pogg. Ann. 1874, Jubelband, S. 135) führt aus, dass viele Metallchloride zweiwerthiger (oder einwerthiger) Elemente sich durch die Formeln $RCl_2 . 2 H_2O$, $RCl_2 . 4 H_2O$, $RCl_2 . 6 H_2O$ und $RCl_2 . 8 H_2O$ ausdrücken lassen. Mit der ersten Gruppe hält er für isomorph wasserfreie Sulfate und Formiate zweiwerthiger, sowie Perchlorate, Perjodate und Permanganate einwerthiger Metalle. Der zweiten Gruppe gehören ebenfalls Sulfate und Formiate, sowie Hypophosphate an, aber mit $2 H_2O$. Die dritte enthält neben Sulfaten und Formiaten noch Hyposulfate, sämmtlich mit $4 H_2O$, umfasst ausserdem Chloroplatinate, Chlorostannate u. s. w. der Mg-Zn-Reihe mit $6 H_2O$, Doppelnitrate mit $4 H_2O$. Endlich werden der vierten Gruppe zugezählt Chlorate und Hypophosphate mit $6 H_2O$. Herr Thomsen kommt auf Grund dieser „Isomorphieen“ — und was ist dann nicht isomorph? — zu dem Ergebniss, dass die zwei Molekeln Wasser, welche die Chloride durchweg mehr als die mit ihnen vergleichbaren Salze führen, zur Molekel der Salzsäure gehören, so dass diese durch $ClOH_3$ ausgedrückt werden muss. Die mit einander verglichenen geometrischen Constanten werden überall durch Multiplication einander angepasst, was nicht dazu beiträgt, zu den Beweisführungen des Herrn Thomsen grösseres Vertrauen zu erwecken. — Auch Herr A. E. Nordenskiöld (Bihang k. Sv. Vet.-Akad. Handl. 1874, **2**, Nr. 2) findet in gewohnter Weise nicht vorhandene Aehnlichkeiten zwischen vollkommen abweichend zusammengesetzten Körpern.

S. 273: Zu der Ilmenit-Pyrophanit-Gruppe sind hinzuzufügen die von Herrn L. Bourgeois (Bull. soc. franç. de Minér. 1892, **15**, 194) durch Schmelzen der entsprechenden Metallchlorüre MCl_2 mit Titansäure erhaltenen Verbindungen: $MgTiO_3$, $NiTiO_3$, $CoTiO_3$. Sie sind, wie die von demselben Forscher ebenfalls synthetisch dargestellten $MnTiO_3$ und $FeTiO_3$ hexagonal, wahrscheinlich rhomboëdrisch-tetartoëdrisch. Herr Hautefeuille stellte vor längerer Zeit (Ann. chim. phys. 1865 [4], **4**, 167) $MgTiO_3$ dar, sah es aber, trotz des hexagonalen Habitus, für rhombisch an und verglich es mit dem von ihm ebenfalls erhaltenen „rhombischen“ Perowskit. Herr Bourgeois hebt indessen ausdrücklich hervor, dass die hexagonalen Täfelchen optisch einaxig und negativ seien, wie die Krystalle des Pyrophanits, $MnTiO_3$.

Mit diesen Verbindungen besitzt eine gewisse Aehnlichkeit im chemischen Typus und nahe Beziehung in seinen geometrischen Constanten der Jeremejewit $AlBO_3$. Herr Groth (Tabell. Uebers. d. Min., Braunschweig 1889, 3. Aufl., S. 68) schreibt diesem Mineral ohne weitere Begründung die Formel eines basischen Metaborats, $AlO . BO_2$, zu. Herr R. Brauns (Opt. Anom. d. Kryst., Leipzig 1891, S. 280) erblickt in ihm

— da Herr Damour (Compt. rend. 1883, **96**, 675) neben Al_2O_3 und B_2O_3 noch 4,08 Proc. Fe_2O_3 fand — eine isomorphe Mischung der drei Oxyde. Zur Stütze seiner Ansicht, dass er kein Borat des Aluminiums sein könne, führt er die Unlöslichkeit des Jeremejewits in Säuren an, während alle anderen Borate ein entgegengesetztes Verhalten zeigen. Ferner hebt er die nahe Verwandtschaft zwischen Bor und Aluminium, sowie die Annäherung des B_2O_3 an die unbestimmten Oxyde wie Al_2O_3 hervor und bemerkt: „Eine Verbindung von beiden kann ich mir nur als unbeständig vorstellen.“ Dem gegenüber sei an die Widerstandsfähigkeit auch des Hambergits, $Be.OH.BO_3$ gegen Säuren erinnert. Auch ist nicht einzusehen, weshalb eine isomorphe Mischung widerstandsfähiger sein sollte, wenn in Betracht gezogen wird, dass z. B. Huantajayit, (Na, Ag)Cl, durch Wasser zersetzt wird, während AgCl unlöslich ist. Gegen eine isomorphe Mischung spricht noch, abgesehen von der Thatsache, dass die Analyse genau $(Al, Fe)_2O_3 . B_2O_3$ ergeben hat und dass nichts auf eine hexagonale Krystallform von B_2O_3 hinweist, der Umstand, dass der Jeremejewit pyramidal-hemiëdrisch krystallisirt und die rhomboëdrischen Korund und Hämatit als Componenten in der Mischung wohl kaum enthalten dürfte. Zu einer Annahme pyramidal-hemiëdrischer Abänderungen von Al_2O_3 und Fe_2O_3 liegt aber durchaus kein Anlass vor. — Wenn auch das Molekularvolum des Jeremejewits = 26,16 denjenigen von Korund (25,3) und Hämatit (30,6) nahekommt, so ist dies für den Isomorphismus durchaus nicht maassgebend. Viel wahrscheinlicher ist eine der folgenden Möglichkeiten: entweder ist der Jeremejewit ein neutrales Orthoborat des Aluminiums, ableitbar von H_3BO_3, in welcher H_3 durch Al ersetzt ist und deswegen sehr beständig, oder aber liegt darin eine Molekularverbindung $Al_2O_3 . B_2O_3$ vor, etwa dem Dolomit $CaMgC_2O_6$ vergleichbar. Wie dieser dem Calcit und dem Magnesit morphotrop ist, obwohl er einer anderen Abtheilung des hexagonalen Systems angehört, würde auch der pyramidal-hemiëdrische Jeremejewit dem rhomboëdrischen Korund morphotrop sein. — Die morphotrope Reihe würde dann, unter Weglassung der wohl kaum hierher gehörenden Katapleït und Kaliumbromat, in drei Abtheilungen zerfallen:

1. Hexag.-rhomboëdr.	Chromoxyd	Cr_2O_3	$c = 1,3770$
„	Korund	Al_2O_3	$= 1,3636$
„	Hämatit	Fe_2O_3	$= 1,3603$
„	Titanoxyd	Ti_2O_3	$= 1,3160$
2. Hexag.-pyram.-hemiëdr.	Jeremejewit	$AlBO_3$	$2c = 1,3672$
3. Hexag.-rhomb.-tetart.	Magnesiumtitanat .	$MgTiO_3$	
„	Nickeltitanat	$NiTiO_3$	
„	Kobalttitanat	$CoTiO_3$	
„	Ilmenit	$FeTiO_3$	$c = 1,3846$
„	Pyrophanit	$MnTiO_3$	$= 1,3692$

Auf Z. 10 v. u. muss es Ti_2O_3 statt Ti_3O_3 heissen. Auch sind die hier angegebenen Werthe für die Axe c genauer als dort.

S. 275 (als Schluss von „morphotrope Reihen“): Dass heteromorphe Modificationen einer Substanz geometrische wie physikalische Analogieen („Polysymmetrie“) darbieten und Vergleiche zulassen, ist S. 71 ff. gezeigt worden. Weiter (S. 263) wurde ausdrücklich hervorgehoben, dass ihre

geometrischen Beziehungen als morphotrope aufgefasst werden können. Auf S. 225 findet sich auch ein Hinweis auf die geometrischen Beziehungen isodimorpher Körper, welche sich aus dem Polymorphismus jeder der beiden einander gegenüber gestellten Substanzen ableiten liessen. Es sind daher bei zwei Körpern A und B mit je zwei Modificationen α und β Vergleiche möglich nicht nur zwischen A_α und B_α bezw. A_β und B_β (Isomorphismus), sondern auch zwischen A_α und A_β bezw. B_α und B_β (Polysymmetrie) und daher auch zwischen A_α und B_β und umgekehrt zwischen A_β und B_α (vergl. auch S. 164). — Physikalische Beziehungen der isodimorphen Körper versuchte Herr Sam. Rideal (Ber. chem. Ges. 1886, **19**, 589) ausfindig zu machen durch Vergleich der Molekularvolume von As_2O_3 und Sb_2O_3, sowie von SnO_2 und TiO_2. Unwesentlich ist hierfür, dass er die beiden ersten Körper für isodimorph und die doppelbrechende Modification von As_2O_3 für rhombisch hält (vergl. S. 40). Bedenklicher ist die angebliche Kenntniss des specifischen Gewichtes des rhombischen SnO_2 (vergl. S. 41). — Aus folgenden Werthen:

	Specifisches Gewicht		Molekularvolum	
As_2O_3 . . .	regulär 3,706;	monoklin 4,00	regulär 53,4;	monoklin 49,5
Sb_2O_3 . . .	„ 5,26;	rhombisch 5,57	„ 54,7;	rhombisch 51,5

schliesst Herr Rideal: 1. dass das Molekularvolum der regulären Modificationen grösser ist, als das der doppelbrechenden; 2. dass die Differenzen zwischen den Molekularvolumen beider Modificationen, sowohl von As_2O_3, als auch von Sb_2O_3, fast gleich sind; 3. dass auch in den Differenzen beider Substanzen annähernde Gleichheit besteht, und betont, dass alle diese Differenzen nur kleine Werthe sind gegenüber denjenigen der Molekularvolume. — In der Dioxydreihe sind die zum Vergleich herangezogenen Werthe folgende:

	Specifisches Gewicht		Molekularvolum	
SnO_2 . . .	tetragonal 6,7;	rhombisch 3,87	tetragonal 22,4;	rhombisch 22,3
TiO_2 . . .	„ 6,72;	„ 4,03	„ 20,57;	„ 19,8

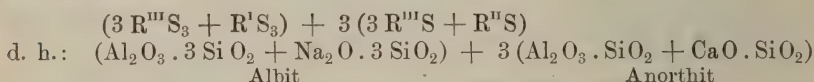
und die Folgerungen den obigen analog. Endlich wird der Satz aufgestellt, dass die Molekularvolume der Dioxydreihe mit steigendem Atomgewicht wachsen, ein Satz, welcher mit einer am Eingang des Artikels befindlichen, allerdings falschen Behauptung, dass isomorphe Verbindungen gleiche Molekularvolume besitzen, im Widerspruch steht. Der zahlenmässige Beweis ist:

	TiO_2	ZrO_2	SnO_2	ThO_2
Molekularvolum	19,8	20,14	22,35	28,7

Der Werth all' dieser Ausführungen wird auf ein recht geringes Maass hinabgedrückt durch den Umstand, dass beim Vergleich der tetragonalen Modificationen von TiO_2 und SnO_2 statt des dem Zinnstein isomorphen Rutils der gänzlich abweichende, wenn auch ebenfalls tetragonale Anatas herangezogen wird, und in der Reihe der vier tetragonalen Dioxyde der Werth der rhombischen Modification des TiO_2 (Brookit) statt des Werthes des Rutils figurirt.

S. 275 (vor den letzten Absatz einzufügen): Nachdem G. Rose (Gilb. Ann. 1823, **73**, 173) die Species Albit und Anorthit aufgestellt und

auch den seit 1775 durch die Missionare der Brüdergemeine von der an der Mündung des St. Laurenzstromes gelegenen Insel St. Paul her bekannt gewordenen Labradorit beschrieben hatte, war es Joh. Friedr. Chr. Hessel (Taschenb. f. d. ges. Miner. 1826, **1**, 289 bis 333), der die einzig richtige Deutung der chemischen Zusammensetzung des letztgenannten Minerals gab. Allein, wie anderen nicht minder wichtigen Schriften Hessel's wurde auch dieser Arbeit das unbegreifliche Loos zu Theil, unbeachtet zu bleiben. Herrn J. Lemberg (Zeitschr. d. geol. Ges. 1891, **43**, 254) ist es zu verdanken, wenn sie nach dreizehnhalb Decennien der Vergessenheit entrissen worden ist. — Von Kalknatronfeldspathen war 1826 nur der Labradorit bekannt — den Oligoklas stellte Breithaupt (Pogg. Ann. 1826, **8**, 258) allerdings noch in demselben Jahre auf — aber Hessel erkannte in ihm eine Mischung von Albit und Anorthit und gab ihm die Formel:



$$(3\,R'''S_3 + R'S_3) + 3\,(3\,R'''S + R''S)$$

d. h.: $(Al_2O_3 \,.\, 3\,SiO_2 + Na_2O \,.\, 3\,SiO_2) + 3\,(Al_2O_3 \,.\, SiO_2 + CaO \,.\, SiO_2)$

Albit — Anorthit

ja sagte divinatorisch eine allgemein gültige Mischungsformel



$$x\,(3\,R'''S_3 + R'S_3) + y\,(3\,R'''S + R''S)$$

voraus, in welcher x und y veränderliche Grössen, die auch den Werth 0 haben konnten, bedeuteten (l. c. S. 329).

Dann bürgerten sich andere Anschauungen ein. Der Arbeit Hessel's geschah keine Erwähnung oder höchstens in wenig anerkennender Weise. So äusserte Breithaupt (Pogg. Ann. 1826, **8**, 81): „Herr Prof. Hessel sucht ferner eine chemische Formel für alle Feldspathe, und findet auch eine zweigliedrige. Aber sie ist nicht allein weitschichtig, sondern unter gewissen Umständen bekommt das erste, und unter anderen Umständen das zweite Glied den 0-Werth, und der Hauptzweck jeder chemischen Formel, die unmittelbare Anschauung der Art von binären Verbindungen geht dabei verloren.“ Breithaupt entging demnach der wahre Sinn der Formel, welche nicht eine binäre Verbindung, sondern eine Mischung darstellen wollte. In der Auffassung der Feldspathe bereitete sich wohl ein Umschwung vor, nunmehr aber ohne Kenntniss der Hessel'schen.

S. 282, Zeile 17 v. u. Text, ist der Satz „Verlangt man“ u. s. w. folgendermaassen abzuändern:

Verlangt man von isomorphen Körpern ausser der Mischbarkeit und der Continuität, sowohl der chemischen Zusammensetzung als auch der physikalischen Eigenschaften in der Mischungsreihe, noch Analogie in der Zusammensetzung der Componenten, so . . .

S. 287, Anm. 1, Zeile 1 hinter 227 einfügen: 1891, **8**, 57.

S. 290, Zeile 6 v. u. letzte Spalte statt: — 0,021 lies: — 0,011.

S. 295: Während K und Ag in ihren Verbindungen niemals isomorph auftreten, und das Doppelsalz $KAg(NO_3)_2$ nur in geometrischer und physikalischer Beziehung dem Barytocalcit an die Seite gestellt, nicht aber im chemischen Verhalten mit ihm verglichen werden darf, lehrte C. v. Hauer ein wahres Analogon dazu kennen (Pogg. Ann. 1865, **125**, 635). Er zeigte, dass Kupfervitriol, welcher ja mit den Vitriolen der

Mg-Reihe isomorphe Mischungen liefert, und zwar sowohl nach der Zusammensetzung $(Cu, R)SO_4 . 5H_2O$ als auch nach der Formel $(Cu, R)SO_4 . 7H_2O$, ausserdem auch noch im Stande ist, mit den Sulfaten derselben Metalle Doppelsalze nach festen Verhältnissen zu bilden. Sie entsprechen der Formel $CuR_2(SO_4)_3 . 21H_2O$, in welcher R = Ni, Co, Zn, Mg, Fe sein kann. Das Ni- und das Co-Salz sind nach Herrn Brezina's Messungen triklin und mit der Gestalt des Kupfervitriols nahe übereinstimmend:

	Ni- oder Co-Salz	$CuSO_4 . 5H_2O$.
100 . 010	79° 15′	79° 19′
100 . 101	83°	85° 14′
010 . 101	100°	105° 33′

Die Aehnlichkeit ist nur eine geometrische, „ohne Isomorphismus und ohne Episomorphismus".

Berichtigungen.

Seite 10, Zeile 12 v. o. lies: Aufführung statt: Ausführung.
„ 53, „ 10 bis 7 v. u. sind zu streichen.
„ 58, „ 17 v. o. hinter „Modification“ einsetzen: — triklin (stabil), rhombisch (labil) —
„ 72, „ 7 v. o. lies: $HNaC_4H_4O_6 . H_2O$ statt: $HNaC_4H_4O . 2 H_2O$.
„ 104, „ 12 bis 16 v. o. lies: $3 PtCy_2$ statt: $3 PtCy_3$.
„ 107, „ 24 v. o. lies: Melville statt: Mellville.
„ 161, „ 23 v. o. lies: Kaliumeisenalaun statt: Eisenalaun.
„ 274, „ 23 v. o. lies: Ferriten, Manganiten, Metaboraten statt: Ferraten, Manganaten, Boraten.
„ 290, „ 3 v. u. lies: 2,670 statt: 2,668.
„ 290, „ 3. v. u. lies: + 0,025 statt: + 0,027.
„ 323, „ 22 v. o. lies: avons statt: avans.
„ 325, „ 7 v. u. zwischen „hierfür“ und „das“ einsetzen: beim Brookit.
„ 335, „ 22 v. o. lies: $KClO_3$ statt: $KClO_4$.

Zweites Capitel.

Beziehungen

zwischen der

Raumerfüllung fester und flüssiger Körper

und deren

chemischer Zusammensetzung.

Von

Prof. Dr. A. Horstmann

in Heidelberg.

INHALTSÜBERSICHT.

1. Es ist seit lange bekannt, dass die Stoffe bei gleichem Gewichte je nach ihrem Zustande und ihrer chemischen Natur verschiedenes Volum besitzen, oder mit anderen Worten, dass in gleich grossen Räumen ungleich grosse Stoffmengen mit ungleicher Dichtigkeit enthalten sein können. Eine gegebene Menge eines Stoffes nimmt im Allgemeinen einen anderen Raum ein im festen als im flüssigen oder im gasförmigen Zustande, und bei jeder Aggregatform wird das Volum in anderer Weise durch Druck und Temperatur beeinflusst. Aber auch davon abgesehen, in demselben Aggregatzustande und unter gleichen physikalischen Umständen, ist das Volum gleicher Gewichte chemisch verschiedener Stoffe im Allgemeinen ungleich gross. Man hat daher die Frage aufwerfen können, ob etwa das Volum eines Stoffes in gesetzmässiger Beziehung zu seiner chemischen Zusammensetzung stehe.

Diese Frage ist für den gasförmigen Zustand bereits in der zweiten Abtheilung dieses Buches, §§ 143 ff., ausführlich beantwortet worden. Es wurde dort gezeigt, dass das Volum der Gase und Dämpfe, unter gegebenen physikalischen Umständen und in näher bezeichneten Grenzen, allein von dem Moleculargewicht bestimmt wird, unabhängig von allen anderen chemischen Eigenschaften. Die Moleculargewichte aller Stoffe, d. h. solche Mengen, welche gleichviel Molecüle enthalten, erfüllen im (vollkommenen) Gaszustande unter gleichem Drucke und gleicher Temperatur gleich grosse Räume.

Im flüssigen und festen Zustande verhält sich die Sache nicht so einfach, und die herrschenden Vorstellungen über das Wesen der Aggregatzustände lassen wohl voraussehen, dass dies nicht der Fall sein werde. Im gasförmigen Zustande müssen wir uns die Molecüle verhältnissmässig sehr weit von einander entfernt denken, so, dass die Masse derselben nur einen sehr kleinen Theil des Raumes wirklich ausfüllt, welcher im Ganzen in Anspruch genommen wird. Im festen und flüssigen Zustande dagegen sind die Molecüle jedenfalls so nahe an einander gedrängt, dass ihr Volum selbst, ihre Gestalt und die Kräfte, welche sie auf einander ausüben, die Raumerfüllung beeinflussen können. Daher wird hier nicht nur die Anzahl der Molecüle, sondern auch die chemische Zusammensetzung derselben in Betracht kommen. Wie weit dabei ein gesetzmässiger Zusammenhang erkannt werden konnte, soll im Folgenden dargelegt werden.

Man gelangt zur Erkenntniss solcher gesetzmässigen Beziehungen, indem man die Volume fester oder flüssiger Verbindungen unter einander und mit dem Volum ihrer Bestandtheile vergleicht. Diese Vergleichung muss indessen unter möglichst vergleichbaren Umständen stattfinden; sie muss daher auf Stoffe in einem und demselben Aggregatzustande beschränkt bleiben. Wir betrachten zunächst die festen Körper und danach die Flüssigkeiten, und schliessen die homogenen Gemische oder Lösungen an die eigentlichen chemischen Verbindungen an.

2. Die verschiedene Raumerfüllung der Stoffe wird gewöhnlich durch das sogenannte specifische Gewicht charakterisirt. Das specifische Gewicht ist nach der Definition (vergl. in der ersten Abtheilung dieses Bandes § 172) gleich dem Gewichte der Volumeinheit. Das specifische Gewicht selbst eignet sich aber nicht für die Untersuchung der vorliegenden Fragen. Es ist zweckmässiger, nicht die Gewichte bestimmter Volume, sondern die Volume gegebener Massen oder Gewichtsmengen (gewöhnlich der Atom- oder Moleculargewichte) zu vergleichen, weil dadurch die Beziehungen zwischen Raumerfüllung der Verbindungen und ihrer Bestandtheile leichter zu übersehen sind. Man benutzt daher bequemer statt des specifischen Gewichtes dessen reciproken Werth, das specifische Volum[1]), oder das Volum der Gewichtseinheit. Bezeichnet v das Volum eines Körpers, dessen Gewicht $= p$ ist, so ist das specifische Gewicht desselben $S = p/v$ und sein specifisches Volum $V = v/p$.

Wenn sich alle Stoffe ohne Volumänderung vermischen oder chemisch verbinden würden, so könnte leicht das specifische Volum einer Mischung oder Verbindung aus demjenigen der Bestandtheile berechnet werden. Bezeichnet man nämlich mit V_1, V_2, V_3 etc. die specifischen Volume der Bestandtheile und mit p_1, p_2, p_3 etc. die Gewichtsmengen derselben in p Gewichtstheilen der Mischung, so ist unter der Voraussetzung, dass die Bestandtheile mit unverändertem Volum in der Mischung enthalten seien, das Volum der Mischung:

$$v = p_1 V_1 + p_2 V_2 + p_3 V_3 + \cdots$$

und folglich das specifische Volum derselben:

$$V = \frac{v}{p} = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2 + p_3 V_3 + \cdots}{p_1 + p_2 + p_3 + \cdots}.$$

Es ist mit Worten das specifische Volum der Mischung gleich dem arithmetischen Mittel der specifischen Volume der Bestandtheile, wobei das Mittel mit Rücksicht auf die Gewichtsmengen der Bestandtheile zu nehmen ist (Mischungsregel). — Handelt es sich nun um eine chemische Verbindung, so wird die Zusammensetzung derselben durch die Atomgewichte ausgedrückt. Es ist alsdann $p_1 = n_1 A_1$, $p_2 = n_2 A_2$, $p_3 = n_3 A_3$ etc., wenn A_1, A_2, A_3 etc. die Atomgewichte der einzelnen Bestandtheile und n_1, n_2, n_3 etc. die Anzahl derselben in einem Moleculargewichte der Verbindung bedeuten. Ferner ist die in Betracht kommende

[1]) Mit dem Ausdruck „specifisches Volum“ wurden zuweilen auch diejenigen Grössen bezeichnet, welche im Folgenden nach heutigem Gebrauche „Atomvolume“ oder „Molecularvolume“ genannt werden.

Gewichtsmenge der Verbindung gleich dem Moleculargewichte, also $p = n_1 A_1 + n_2 A_2 + n_2 A_2 + \text{etc.} = M$. Das specifische Volum wird demnach:

$$V = \frac{v}{p} = \frac{n_1 A_1 V_1 + n_2 A_2 V_2 + n_3 A_3 V_3 + \cdots}{M}.$$

Multiplicirt man diesen Ausdruck mit dem Moleculargewicht M, so kommt man zu einer Gleichung von sehr einfacher Bedeutung:

$$M V = n_1 A_1 V_1 + n_2 A_2 V_2 + n_3 A_3 V_3 + \cdots$$

Hierin stellt nämlich das Product MV das Volum eines Moleculargewichtes oder, wie man sich kurz auszudrücken pflegt, das *Molecularvolum* der Verbindung dar, und die Producte $A_1 V_1$, $A_2 V_2$, $A_3 V_3$ etc. die Volume der Atomgewichte oder die sogenannten *Atomvolume* der Bestandtheile. Die obige Gleichung sagt also, dass *das Molecularvolum einer Verbindung gleich der Summe der Atomvolume ihrer Bestandtheile sei — vorausgesetzt, dass die Bestandtheile mit unverändertem Volum in der Verbindung enthalten sind.* Dieser ohne Weiteres einleuchtende Satz gestattet in einfachster Weise zu erkennen, ob die genannte Voraussetzung im einzelnen Falle zutrifft oder nicht, und wenn sich herausstellt, dass die Vereinigung der Bestandtheile von einer Volumänderung begleitet war, so kann man mit Hülfe desselben Satzes unmittelbar den Sinn und die Grösse dieser Aenderung bestimmen, indem man das beobachtete Molecularvolum der Verbindung mit der Summe der Atomvolume ihrer Bestandtheile vergleicht.

Die Begriffe des Atom- und Molecularvolums in dem hier besprochenen Sinne erweisen sich für viele der anzustellenden Betrachtungen ausserordentlich bequem; sie werden häufig im Folgenden zur Anwendung kommen. Es mag dabei erinnert sein, dass man es auch in anderen Fällen vortheilhaft gefunden hat, beim Vergleiche der physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen mit denjenigen ihrer Bestandtheile nicht von Gewichtseinheiten auszugehen, sondern von Atom- oder Moleculargewichten. (Man vergleiche z. B. in der zweiten Abtheilung dieses Bandes §§ 477 ff. bezüglich der specifischen Wärme, und ebenso in mehreren der folgenden Capitel.) Bei solchem Vorgehen darf aber niemals vergessen werden, dass die betrachteten Grössen nicht in unmittelbarem, einfachem Zusammenhange mit den entsprechenden Eigenschaften der Atome und Molecüle selbst stehen, wie man nach den gewählten Bezeichnungen häufig glauben könnte. Die *Moleculargewichte*, wenn sie richtig bestimmt sind, geben uns wohl die relativen Gewichte der einzelnen Molecüle an, aber die *Volume der Moleculargewichte*, obwohl wir sie zur Abkürzung als *Molecularvolume* bezeichnen, dürfen trotzdem nicht ohne Weiteres als die relativen Volume der einzelnen Molecüle angesehen werden, weil man sich selbst im festen und flüssigen Zustande die Molecüle nicht ohne Zwischenräume an einander gedrängt vorstellen kann. Man darf daher in dem sogenannten Molecularvolum, und mehr noch in dem Atomvolum, nichts Anderes sehen, als ein relatives *Maass für denjenigen Raum, welcher im Durchschnitt nur ein Molecül*, resp. *ein Atom, enthält.* Wie dieser Raum sich zu

dem Volum des Molecüls oder des Atoms selbst verhält, kann nur durch Untersuchungen anderer Art ermittelt werden[1]).

Es mag hier noch bemerkt werden, dass man das sogenannte Molecularvolum oder das Atomvolum eines Stoffes leicht direct aus dem specifischen Gewichte berechnen kann. Denn mit den oben gebrauchten Bezeichnungen ist:

$$MV = M \cdot \frac{p}{v} = M/s,$$

d. h. das Molecularvolum einer Verbindung ist gleich dem Moleculargewicht, dividirt durch das specifische Gewicht. Entsprechendes gilt selbstverständlich für das Atomvolum.

3. Bezüglich der specifischen Gewichte der Elemente bei gewöhnlicher Temperatur im festen Zustande wurde bereits in § 218 der zweiten Abtheilung dieses Bandes erwähnt, dass dieselben in regelmässiger Weise, zugleich mit anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften, mit steigenden Atomgewichten variiren. Das specifische Gewicht ist am grössten bei denjenigen Elementen, welche in der Mitte der Atomgewichtsperioden stehen, wo auch alle die sogenannten Schwermetalle ihren Platz finden; von diesem Maximum an nimmt es in jeder Periode stetig ab, sowohl mit steigendem Atomgewicht bis zu den Halogenen, als auch mit abnehmendem Atomgewicht bis zu den Alkalimetallen. Diese Gesetzmässigkeit findet sich selbstverständlich in entsprechender Weise an den specifischen Volumen wieder. Daraus geht schon hervor, dass die Atomvolume der Elemente im starren Zustande nicht gleich gross sein oder in einfachen Verhältnissen zu einander stehen können, wie es im Gaszustande unter gleichen Umständen gefunden wurde. In nebenstehender Tabelle sind nochmals die specifischen Gewichte der Elemente mit dem Atomgewichte und den daraus berechneten Atomvolumen zusammengestellt, geordnet nach der Grösse der Atomgewichte. Man ersieht daraus deutlich, auch ohne die einzelnen Atomgewichtsperioden zu trennen, wie die Atomvolume periodisch (Lothar Meyer) zu- und wieder abnehmen, während die Atomgewichte stetig anwachsen.

4. Andeutungen einer ähnlichen periodischen Veränderlichkeit sind auch an den specifischen Gewichten der Oxyde verschiedener Elemente erkannt worden. Dieselben lassen sich aber unvollständiger überschauen, da häufig die entsprechenden Oxydformen nicht bekannt oder nicht untersucht sind. Ueberdies können die gleichen Oxydformen streng genommen nur innerhalb je einer Gruppe verwandter Elemente verglichen werden (vergl. weiter unten); in den Reihen dagegen, welche die Atomgewichtsperioden umfassen, liegt es am nächsten, diejenigen höchsten salzbildenden Oxyde zur Vergleichung heranzuziehen, welche nach § 210

[1]) Nach gewissen Betrachtungen, welche sich an die Theorie des Lichtes und der Elektricität anlehnen, auf welche aber hier nicht näher eingegangen werden kann, wäre in festen und flüssigen Körpern im Durchschnitt etwa $^1/_6$, höchstens aber $^1/_3$ des Raumes durch die Masse der Molecüle wirklich ausgefüllt (F. Exner, Wiener Monatshefte für Chemie 1885, 6, 249).

Name der Elemente	Atom-gewichte	Specifische Gewichte	Atomvolume	Name der Elemente	Atom-gewichte	Specifische Gewichte	Atomvolume
Lithium . . .	7	0,59	11,9	Zirkonium . .	90	4,15	21,7
Beryllium . . .	9,1	2,10	4,3	Niobium . . .	94	7,2	12,8
Bor	11	2,68	4,1	Molybdän . .	96	8,6	11,1
Kohlenstoff (Diamant) .	12	3,52 [1]	3,4	Rhodium . .	104	12,1	8,6
				Ruthenium .	104	12,3	8,5
Natrium . . .	23	0,97	23,7	Palladium . .	106	11,4	9,3
Magnesium . .	24	1,74	13,8	Silber	108	10,53	10,2
Aluminium . .	27	2,60	10,4	Cadmium . .	112	8,6	13,0
Silicium . . .	28	2,39 [1]	11,7	Indium . . .	113	7,42	15,3
Phosphor . . .	31	2,20 [1]	14,1	Zinn	118	7,29	16,2
Schwefel . . .	32	2,07	15,5	Antimon . . .	120	6,71	17,9
Chlor	35,5	1,33 [2]	26,7	Tellur	125	6,4	19,5
Kalium	39	0,86	45,4	Jod	127	4,94	25,7
Calcium . . .	40	1,58	25,3	Baryum . . .	137	3,75	36,5
Vanadium . .	51	5,5	9,3	Lanthan . . .	139	6,1	22,8
Chrom	52	6,5	8,0	Cerium . . .	141	6,68	21,1
Mangan . . .	55	8,0	6,9	Didym . . .	145	6,54	22,2
Eisen	56	7,86	7,1	Tantal	182	10,4	17,5
Nickel	59	8,9	6,6	Wolfram . . .	184	19,1	9,6
Kobalt	59	8,6	6,7	Iridium . . .	193	22,4	8,6
Kupfer	63	8,92	7,1	Osmium . . .	195	22,5	8,7
Zink	65	7,15	9,1	Platin	195	21,5	9,1
Gallium . . .	70	5,96	11,8	Gold	197	19,3	10,2
Germanium . .	72	5,5	13,3	Quecksilber .	200	13,6 [2]	14,7
Arsen	75	5,73 [1]	13,1	Thallium . .	204	11,9	17,2
Selen	79	4,8 [1]	16,5	Blei	207	11,4	18,2
Brom	80	3,19 [2]	25,1	Wismuth . .	208	9,8	21,2
Rubidium . . .	85	1,52	55,9	Thorium . .	232	11,0	21,1
Strontium . .	87,5	2,54	34,5	Uran	240	18,7	12,8

der zweiten Abtheilung für die Stellung der Elemente in den Perioden charakteristisch sind. An den specifischen Gewichten dieser Oxyde sind zwar nicht einfache und durchgreifende Regelmässigkeiten zu erkennen, allein man sieht doch, dass dieselben sich in jeder Reihe stetig ändern, und häufig verläuft die Aenderung in ähnlicher Weise, wie bei den specifischen Gewichten der Elemente [3]). In der zweiten Reihe z. B., welche die Elemente vom Natrium bis zum Chlor umfasst, ist das specifische Gewicht der Oxyde und der Elemente am grössten in der Mitte, bei Al und Al_2O_3; es wird von da an nach beiden Seiten hin kleiner, bis zu Na und Na_2O einerseits, und bis zu S und SO_3 andererseits, wie die folgende Zusammenstellung zeigen mag:

Spec. Gew. der	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3
Oxyde	2,80	3,61	4,00	2,65	2,39	1,91
Elemente	0,97	1,74	2,60	2,39	2,20	2,07

[1]) Bei Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel, Arsen und Selen beziehen sich die angegebenen Zahlen auf die dichteren Modificationen dieser Elemente.

[2]) Für Chlor, Brom und Quecksilber sind das specifische Gewicht und das Atomvolum im flüssigen Zustande zur Vergleichung beigesetzt.

[3]) Brauner und Watts, Ber. d. chem. Ges. 1881, **14**, 48.

Dieselbe Gesetzmässigkeit würde sich selbstverständlich an den specifischen Volumen wieder finden; sie würde aber verwischt erscheinen, wenn man die Molecular- und Atomvolume vergleichen wollte. Die Unterschiede in den specifischen Gewichten und specifischen Volumen sind bei den Oxyden nicht so beträchtlich, wie bei den Elementen; die Formelgewichte der Oxyde aber wachsen des zunehmenden Sauerstoffgehaltes wegen viel rascher, als die Atomgewichte der Elemente. Vergleicht man daher die Volume der Formelgewichte, welche der Vergleichbarkeit halber je ein Atomgewicht des betreffenden Elementes enthalten, so findet man zunehmende Werthe vom Anfang bis zum Ende der Reihe, während die Atomvolume der Elemente selbst ein Minimum bei Aluminium zeigen:

		$NaO^{1/2}$	MgO	$AlO^{3/2}$	SiO_2	$PO^{5/2}$	SO_3
Volume eines Formel-	Oxyde	11,1	11,1	12,8	22,6	29,7	41,9
gewichtes der	Elemente	23,7	13,8	10,1	11,7	14,1	15,5

Aus dieser Bemerkung geht hervor, dass es nicht in allen Fällen zweckmässig ist, die Volume der Molecular- oder Formelgewichte anstatt der specifischen Gewichte oder der specifischen Volume zu betrachten. Denn man bringt dadurch in die Betrachtung diejenigen Unterschiede hinein, welche zwischen den Formelgewichten verschiedener Verbindungen, unabhängig von deren Raumerfüllung, bestehen, und man verdunkelt so unter Umständen gewisse Regelmässigkeiten in der Raumerfüllung, welche nicht an die Moleculargewichte gebunden sind.

In den Reihen vom Kalium zum Brom, und vom Rubidium zum Jod, welche eine grössere Anzahl von Elementen und, in Bezug auf die chemischen Eigenschaften, eine doppelte Periode umfassen, erfolgt die Aenderung der specifischen Gewichte der Oxyde ebenfalls mit erkennbarer Regelmässigkeit. Die specifischen Gewichte der Oxyde von K_2O bis CrO_3 z. B. ändern sich in ähnlicher Weise wie diejenigen der Oxyde in der zweiten Reihe; es zeigt sich ein Maximum in der Mitte bei TiO_2, obgleich die specifischen Gewichte der Elemente selbst bis zum Chrom und weiter bis zum Kupfer stetig wachsen. Von den folgenden Elementen, Mn, Fe, Co, Ni, und ebenso von Se und Br am Ende der Periode, sind diejenigen Oxyde nicht bekannt, welche zum Vergleich heranzuziehen wären. Von Cu_2O bis zu As_2O_5 aber sieht man die specifischen Gewichte der Oxyde wieder abnehmen, wie diejenigen der Elemente. — Ganz ähnliche Verhältnisse findet man in der nächsten Reihe, wie die folgende Zusammenstellung zeigen soll. Es sind darin diejenigen Elemente der Reihen weggelassen, für welche die in Betracht kommenden Oxyde nicht bekannt sind:

		$KO^{1/2}$	CaO	$ScO^{3/2}$	TiO_2	$VO^{5/2}$	CrO_3	$CuO^{1/2}$	ZnO	$AsO^{5/2}$
Spec.	Oxyde	2,66	3,15	3,86	4,25	3,49	2,74	5,88	5,65	4,09
Gew. der	Elemente	0,86	1,58	—	—	5,5	6,5	8,92	7,15	5,73

		SrO	$YtO^{3/2}$	ZrO_2	$NbO^{5/2}$	MO_3
Spec.	Oxyde	4,27	5,05	5,73	4,47	4,39
Gew. der	Elemente	2,54	—	4,15	7,2	8,6

		$AgO^{1/2}$	CdO	$InO^{3/2}$	SnO_2	$SbO^{5/2}$	TeO_3
Spec.	Oxyde	7,52	8,15	7,18	6,95	3,78	5,09
Gew. der	Elemente	10,5	8,6	7,4	7,29	6,71	6,4

Die Vergleichung der Volume dieser Oxyde, auf die Formelgewichte bezogen, würde keine neuen Resultate ergeben. In den übrigen Reihen der Elemente, so weit man die specifischen Gewichte der Oxyde kennt, scheinen wieder dieselben Beziehungen zu walten, wie in den besprochenen Beispielen.

Unter den Oxyden, deren specifische Gewichte bekannt sind, finden sich viele mit gleicher Oxydform, sowohl von verwandten als auch von verschiedenartigen Elementen. Die Vergleichung dieser Oxyde ergiebt

Oxyde von	Spec. Gewicht	Molecularvolum der Oxyde	Atomvolum der Elemente	Atomvolum des Sauerstoffs
Oxyde R_2O:				
Li	2,10	14,4	11,9	— 9,4
Na	2,8	22,2	23,7	— 25,2
K	2,66	35,4	45,4	— 55,4
Cu	5,88	24,2	7,1	10,0
Ag	7,52	30,8	10,2	10,4
Hg	9,82	42,4	14,7	13,0
Oxyde RO:				
Be	3,06	8,2	4,3	3,9
Mg	3,61	11,1	13,8	— 2,7
Ca	3,15	17,8	25,3	— 7,5
Sr	4,27	24,2	34,5	— 10,3
Ba	5,0	30,6	36,5	— 5,9
Cu	6,40	12,3	7,1	5,2
Zn	5,65	14,4	9,1	5,3
Cd	8,15	15,7	13,0	2,7
Hg	11,14	19,3	14,7	4,6
Pb	9,3	24,0	18,2	5,8
Mn	5,09	13,9	6,9	7,0
Ni	6,69	11,2	6,6	4,6
Co	5,68	13,2	6,7	6,5
Oxyde R_2O_3:				
B	1,79	39,0	4,1	10,3
Al	4,0	25,6	10,1	1,8
Sc	3,86	35,2	—	—
Yt	5,05	45,2	—	—
In	7,18	38,2	15,3	2,5
La	6,48	56,2	22,8	3,5
Yb	9,17	45,2	—	—
Cr	5,04	30,2	8,0	4,7
Mn	4,97	33,0	6,9	6,4
Fe	5,24	30,6	7,1	5,4
Co	5,18	32,0	6,7	6,2
Ni	4,83	34,4	6,6	7,2

Oxyde von	Spec. Gewicht	Molecularvolum der Oxyde	Atomvolum der Elemente	Atomvolum des Sauerstoffs
Oxyde RO_2:				
C	1,2	36,7	3,4	16,7
Si	2,65	22,6	11,7	5,4
Ti	4,25	19,3	—	—
Zr	5,73	21,3	21,7	0,2
Sn	6,95	20,4	16,2	2,1
Ce	6,74	25,7	21,1	2,3
Pb	8,9	26,8	18,2	4,3
Th	9,86	26,8	21,1	2,8
Ba	4,96	34,1	36,5	— 1,2
Mn . . .	5,03	17,3	6,9	5,2
Ru	7,2	18,9	8,5	5,2
Se	3,96	28,0	16,5	8,2
Te	5,85	26,8	19,5	3,7
Ur	10,15	26,8	12,8	7,0
Oxyde R_2O_5:				
P	2,39	59,4	14,1	6,2
V	3,49	52,2	9,3	6,7
As	4,09	56,2	13,1	6,0
Nb	4,47	60,0	12,8	6,9
Sb	3,78	84,6	17,9	9,0
Ta	7,53	59,0	17,5	4,8
Bi	5,9	84,0	21,2	8,4
J	4,51	74,0	25,7	4,5
Oxyde RO_3:				
S	1,91	41,9	15,5	8,8
Te	5,09	34,0	19,5	4,8
Cr	2,74	36,5	8,0	9,5
Mo	4,39	32,8	11,1	7,2
W	6,84	33,9	9,6	8,1
Ur	5,14	56,0	12,8	14,4

zwar wieder keine einfachen und durchgreifenden Regelmässigkeiten, aber doch ist eine Zusammenstellung derselben nicht ohne Interesse. In vorstehender Tabelle sind die Oxyde R_2O, RO, R_2O_3, RO_2, R_2O_5 und RO_3 berücksichtigt, und zwar sind zunächst die specifischen Gewichte und die Volume der Formel- oder Moleculargewichte angegeben; ferner ist noch beigefügt das Atomvolum der betreffenden Elemente in freiem Zustande. Von den Zahlen in der letzten Spalte wird weiter unten die Rede sein.

Man sieht in dieser Zusammenstellung, dass öfter Oxyde von gleicher Form annähernd gleiche Molecularvolume haben, wenn die Atomvolume ihrer Elemente nahe gleich gross sind, und dass im Allgemeinen die Molecularvolume solcher Oxyde zugleich mit den Atomvolumen der darin enthaltenen Elemente wachsen. Dies gilt besonders für die Oxyde verwandter Elemente, doch auch bei diesen nicht ohne Ausnahme.

Man hat vermuthet, dass das Volum der Elemente durch den Zutritt je eines Atomgewichtes Sauerstoff um einen constanten Betrag vermehrt werde. Dies trifft jedoch nur in beschränktem Maasse zu. Zieht man von dem Molecularvolum eines Oxydes das Atomvolum des darin enthaltenen Elementes ab, und dividirt den Rest durch die Anzahl der Sauerstoffatome in dem Oxyde, so giebt der Quotient den Betrag der Volumvermehrung an, welche durch den Zutritt eines Atoms Sauerstoff durchschnittlich bewirkt wird. Man kann diesen Quotienten kurz als das Atomvolum des Sauerstoffs in dem betreffenden Oxyde bezeichnen. Dieses Atomvolum des Sauerstoffs ist in der letzten Spalte der obigen Tabelle bei jedem Oxyde angegeben. Im Ganzen variirt dasselbe in ziemlich weiten Grenzen. Doch findet man in gewissen Gruppen von Oxyden annähernd gleich grosse Werthe, so z. B. bei Cu_2O und Ag_2O, oder namentlich bei den Oxyden RO von Cu, Zn, Hg, Pb, Mn, Co und Ni. — Annähernd derselbe Werth wie bei den letztgenannten Oxyden (5 bis 6) wiederholt sich auch bei den Sesquioxyden von Co, Ni, Fe, Cr und Mn, und ebenso bei MnO_2 und RuO_2. — Nicht sehr verschieden von einander erscheinen ferner die Atomvolume des Sauerstoffs in den Oxyden R_2O_5, und ebenso in den Oxyden RO_3.

Man ist durch Beobachtungen an anderen Verbindungen, von welchen im nächsten Paragraphen die Rede sein soll, zu der Ansicht gekommen, dass der Sauerstoff in gleich constituirten Oxyden näherungsweise ein gleich grosses Volum einnehme. Diese Ansicht wird durch die angeführten Beispiele gestützt, um so mehr, wenn man bedenkt, dass die verglichenen Zahlen auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen können. Denn es häufen sich darin die Fehler an, welche bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Oxyde und der freien Elemente gemacht sind, multiplicirt mit den Molecular- und Atomgewichten. — Es widerspricht aber jener Annahme, dass sich in manchen anderen Fällen, innerhalb einer Gruppe verwandter Elemente bei gleich zusammgesetzten Oxyden sehr verschiedene Atomvolume für den Sauerstoff ergeben, so z. B. bei den ersten Gliedern der Gruppe des Kohlenstoffs und des Aluminiums, oder auch bei Li_2O, Na_2O und K_2O, oder bei BeO, MgO, CuO, SrO und BaO.

Bei den letztgenannten beiden Gruppen von Oxyden findet man für das Atomvolum des Sauerstoffs negative Zahlen angegeben. Dies bedeutet, dass durch eine Contraction bei der Oxydbildung das Volum des

Oxydes kleiner geworden ist, als das Volum des darin enthaltenen Elementes. Daraus folgt, dass die Metalle in den betreffenden Oxyden einen viel kleineren Raum einnehmen müssen, als im freien Zustande. Wahrscheinlich gilt dasselbe auch für die Oxyde der übrigen Elemente; nur ist bei diesen die Volumverminderung nicht so gross, dass sie die Vermehrung durch den Zutritt des Sauerstoffs überwiegen könnte. Unter dieser Voraussetzung würde aber die Grösse, welche oben als Atomvolum des Sauerstoffs bezeichnet wurde, nicht wirklich das Volum eines Atomgewichtes Sauerstoff in den Oxyden darstellen; sie kann jedoch als Maassstab für die Contraction dienen, welche der Sauerstoff und das oxydirte Element zusammengenommen bei der Oxydbildung erlitten haben. Diese Contraction ist am grössten bei denjenigen Oxyden, welche negative Werthe des Sauerstoffvolums ergeben, und um so kleiner, je grösser positiv dieses Volum sich berechnet. Die grösste Contraction findet demnach bei der Oxydation des Kaliums, des Magnesiums und ihrer nächsten Verwandten statt. Die Volumverminderung ist bedeutend kleiner für die Oxyde Cu_2O, Ag_2O und Hg_2O als für die gleich zusammengesetzten Oxyde Li_2O, Na_2O, K_2O, und ebenso kleiner bei den Oxyden RO der schweren Metalle, als bei den gleich zusammengesetzten alkalischen Erden. — Die geringste Contraction findet statt bei der Bildung von CO_2 und B_2O_3, und im Allgemeinen scheint die Volumverminderung um so kleiner zu sein, je höher der Sauerstoffgehalt der Oxyde wird.

Letztere Beziehung zeigt sich namentlich auch, wenn man die verschiedenen Oxydformen eines und desselben Elementes vergleicht. Bei dieser Art der Vergleichung findet man in der Regel, dass das höhere Oxyd eines Elementes geringeres specifisches Gewicht und grösseres Molecularvolum besitzt, als das niedere, und dass in ersterem das scheinbare Atomvolum des Sauerstoffs grösser ist. Man vergleiche z. B. BaO und BaO_2, Cr_2O_3 und CrO_3, Bi_2O_3 und Bi_2O_5, TeO_2 und TeO_3, UrO_2 und UrO_3.

Umgekehrt bleibt für den Sauerstoff ein grösseres Volum in Cu_2O, verglichen mit CuO, oder in Hg_2O, verglichen mit HgO. Dabei ist bemerkenswerth, dass das Volum des Sauerstoffs in Cu_2O gerade doppelt so gross erscheint als in CuO, so dass die Volume dieser Oxyde, auf gleiche Metallmengen bezogen, sehr nahe gleich gross sind ($CuO^{1}/_{2} = 12{,}1$, $CuO = 12{,}3$). Dies erscheint jedoch als eine vereinzelte Thatsache, die sich schon bei den analogen Oxyden des Quecksilbers nicht wiederholt ($HgO^{1}/_{2} = 21{,}3$, $HgO = 19{,}3$)[1].

Im Ganzen ergeben die Betrachtungen über die Raumerfüllung der Oxyde im festen Zustande, obgleich sie über verhältnissmässig zahlreiche und verschiedenartige Verbindungen sich erstrecken, bis heute keine befriedigenden Resultate, welche zu weiteren Forschungen in ähnlicher Richtung ermuthigen könnten.

5. Die Ergebnisse bezüglich anderer Classen starrer Verbindungen sind noch unvollständiger und unsicherer, und es muss hier genügen, an Beispielen anzudeuten, welcher Art Regelmässigkeiten man gesucht hat, und mit welchem Erfolge.

---

[1]) Es möge hinzugefügt werden, dass auch bei den entsprechenden Sulfiden des Kupfers jene Beziehung entschieden nicht stattfindet. Es ist das Volum von $CuS^{1}/_{2} = 13{,}8$ und von $CuS = 23{,}8$.

Man hat öfter gefragt, ob die Moleculargewichte analoger Verbindungen im festen Zustande etwa gleiche Volume haben. Namentlich hat man vermuthet, dass bei isomorphen Verbindungen solche Gleichheit bestehen werde, und die Beobachtung hat gelehrt, dass dies in der Regel annähernd zutrifft[1]). Die specifischen Gewichte und Molecularvolume der im regulären Systeme krystallisirenden Spinelle und einiger analoger Verbindungen sind z. B. folgende:

	Spec. Gew.	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.
$MgAl_2O_4$	3,45	142	41,2
$ZnAl_2O_4$	4,58	183	40,0
$MnCr_2O_4$	4,87	223	45,8
$ZnCr_2O_4$	5,31	233	43,9
$ZnFe_2O_4$	5,13	241	47,0
$FeFe_2O_4$	5,09	232	45,6

oder die Volume der rhombisch krystallisirenden Spathe:

	Spec. Gew.	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.
$MgCO_3$	3,04	84	27,6
$CaCO_3$	2,72	100	36,7
$MnCO_3$	3,61	115	32,0
$FeCO_3$	3,80	116	30,5
$ZnCO_3$	4,44	125	28,1

Man sieht, dass die Molecularvolume innerhalb jeder dieser Gruppen nicht sehr verschieden von einander sind, trotzdem die specifischen Gewichte und Moleculargewichte beträchtliche Unterschiede zeigen. Völlige Gleichheit der Molecularvolume besteht indessen nicht. Man weiss aber auch, dass die Krystallgestalt der als isomorph betrachteten Verbindungen, wenn sie nicht gerade dem regulären Systeme angehören, ebenfalls nicht völlig gleich ist, und es ist eine sehr bemerkenswerthe Thatsache, dass die kleinen Aenderungen der Krystallgestalt mit den Aenderungen des Molecularvolumens parallel zu laufen scheinen. Die oben angeführten Spathe z. B. ordnen sich in derselben Reihenfolge nach ihren Molecularvolumen, wie nach den Winkeln ihrer Spaltungsrhomboëder. In dem Abschnitt über die Beziehungen der Krystallform zur chemischen Zusammensetzung suche man hierüber Näheres.

Annähernd gleiche Molecularvolume bei beträchtlich verschiedenen specifischen Gewichten beobachtet man übrigens auch unabhängig von der Krystallgestalt, bei analogen Verbindungen, die nicht isomorph sind. In nebenstehender Tabelle sind z. B. eine Reihe von Sulfaten und Chloriden zusammengestellt, welche nach den Formeln RSO_4 oder RCl_2 zusammengesetzt, und welche in wasserfreiem Zustande auf ihr specifisches Gewicht untersucht sind.

Man bemerkt zunächst an den Sulfaten, dass die Volume aller verglichenen Verbindungen zwischen 43 und 52 liegen, während die specifischen Gewichte zwischen 2,4 und 6,5 schwanken. Die meisten Volume kommen dem Mittelwerthe von etwa 46 sehr nahe nnd man könnte versucht sein, die Abweichungen von diesem Mittelwerthe als zufällige anzusehen, wenn nicht bei den Sulfaten nahe verwandter Elemente eine

[1]) H. Kopp, Ann. Chem. Pharm. 1840, 36, 1.

regelmässige Steigerung der Volume mit dem Atomgewichte wahrzunehmen wäre, so namentlich z. B. von $BeSO_4$ bis zu $BaSO_4$. — Aehnliche

R	Spec. Gew. von RSO_4	Mol.-Vol. von RSO_4	R	Spec. Gew. von RCl_2	Mol.-Vol. von RCl_2
Be	2,44	43,1	Be	—	—
Mg	2,65	45,3	Mg	2,18	43,6
Ca	2,96	45,8	Ca	2,22	50,0
Sr	3,92	46,9	Sr	3,05	52,0
Ba	4,48	52,0	Ba	3,85	54,0
Zn	3,49	46,1	Zn	2,75	49,5
Cd	—	—	Cd	3,78	48,4
Mn	2,95	51,2	Mn	2,48	50,8
Fe	2,99	50,8	Fe	2,53	50,1
Co	3,53	43,9	Co	2,94	44,2
Ni	3,42	44,6	Ni	2,56	50,8
Cu	3,58	44,4	Cu	3,05	43,9
Hg	6,47	45,7	Hg	5,42	50,0
Pb	6,34	47,8	Pb	5,80	47,9

Bemerkungen gelten bezüglich der aufgeführten Chloride. Die Molecularvolume derselben liegen alle zwischen bedeutend engeren Grenzen (43 bis 54), als die specifischen Gewichte (2,1 bis 5,8). Die Volume schwanken im Allgemeinen scheinbar regellos um einen Mittelwerth von etwa 48, doch nehmen dieselben wieder bei den Chloriden des Magnesiums und seiner Verwandten stetig mit steigendem Atomgewichte des Metalles zu, so dass man nicht wohl annehmen darf, sie seien nur zufällig nicht genau gleich gross.

Als weiteres Beispiel mögen noch die Formiate und Acetate einer Reihe von Elementen betrachtet werden. Die Molecularvolume dieser Salze in wasserfreiem Zustande sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

R	Molecularvolume der Formiate $R(CHO_2)_2$	Molecularvolume der Acetate $R(C_2H_3O_2)_2$
Na_2	70,8	107,6
K_2	88,0	—
Ag_2	—	104,2
Mg	—	99,9
Ca	64,5	—
Sr	66,6	97,9
Ba	70,7	103,3
Mn	65,8	99,1
Ni	—	98,5
Cu	—	94,0
Zn	65,5	99,5
Cd	—	98,2
Hg	—	97,2
Pb	65,0	99,9
H_2	64,8	97,5

Die meisten dieser Salze von entsprechender Zusammensetzung haben unter einander sehr nahe gleich grosse Volume, und zwar sind merkwürdigerweise diese Volume auch nahezu ebenso gross als die (am Ende der Tabelle angegebenen) Volume der äquivalenten Mengen Ameisensäure, resp. Essigsäure in freiem, festem Zustande, obgleich die specifischen Gewichte sich bei einigen der Salze bis zu dem Dreifachen des specifischen Gewichtes der Säuren erheben. Bei den Salzen von Ca, Sr und Ba wachsen die Volume wieder regelmässig mit dem Atomgewichte des Metalles. — Die Salze der einwerthigen Metalle, welche zum Vergleiche beigesetzt sind, haben erheblich grösseres Volum.

Annähernde Gleichheit der Volume analoger Verbindungen ist nach diesen Beispielen eine weit verbreitete Erscheinung, der freilich auch zahlreiche mehr oder weniger deutliche Ausnahmefälle gegenüber stehen. Aber auch in diesen Ausnahmefällen zeigt sich unverkennbar, dass die Volume entsprechender Verbindungen weniger von einander verschieden sind, als die Volume der darin enthaltenen verschiedenartigen Elemente in freiem Zustande. Durch die Vereinigung mit denselben dritten Bestandtheilen, namentlich wenn neutrale Verbindungen entstehen, werden die Unterschiede mehr oder weniger ausgeglichen, welche sich an den Volumen der unverbundenen Elemente erkennen lassen. Man sieht z. B. in der folgenden Zusammenstellung, dass der Unterschied zwischen den Atomvolumen von Strontium und Zink 25,4 beträgt, zwischen den Volumen der Oxyde derselben Metalle dagegen nur 9,8, zwischen den Volumen der Sulfate 0,6, der Chloride 2,3, der Acetate 1,6. — Aehnliches gilt für die übrigen zweiwerthig functionirenden Metalle und ihre Verbindungen, und wenn man auch einwerthige Metalle zum Vergleiche heranzieht, so findet man noch auffallender dieselbe ausgleichende Wirkung. Das Volum des Natriums ist mehr als doppelt so gross wie dasjenige des Silbers, aber trotzdem sind die Volume entsprechender Salze dieser beiden Metalle nahe gleich, und der grosse Unterschied zwischen den Volumen von Na_2 und K_2 erscheint in allen aufgeführten Verbindungen derselben Metalle wenigstens sehr beträchtlich verkleinert.

R	Atomvolum von R	Molecularvolum von			
		RO	RSO_4	RCl_2	$R(C_2H_3O_2)_2$
Be	4,3	8,2	43,0	—	—
Mg	13,8	11,1	45,3	43,6	99,9
Ca	25,3	17,8	45,8	50,0	—
Sr	34,5	24,2	46,7	51,8	97,9
Ba	36,5	30,6	52,0	54,0	103,3
Zn	9,1	14,4	46,1	49,5	99,5
Na_2	47,4	22,2	53,6	54,2	107,6
K_2	90,8	35,4	65,6	75,2	—
Ag_2	20,4	30,8	57,8	51,6	104,2

Die Unterschiede, welche sich in den Volumen analoger Verbindungen immerhin noch zeigen, können, wie schon bemerkt, nicht als zufällige

angesehen werden, und, einem anderen Gedankengange folgend, hat man gerade in diesen Unterschieden Regelmässigkeiten aufzufinden versucht. Man hat dabei gefunden, dass zuweilen dem gleichen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung auch gleich grosse Differenzen der Volume entsprechen. Diese Regel widerspricht freilich im Principe den vorangehenden Bemerkungen; sie kann daher jedenfalls nur eine beschränkte Gültigkeit beanspruchen. Aber in einigen Gruppen ähnlicher Verbindungen verwandter Elemente gilt dieselbe mit ziemlicher Annäherung, wie die folgende Zusammenstellung für die Halogenverbindungen einwerthiger Metalle zeigen möge:

		M Fl — M Cl	Cl	M Br — M Cl	Br	M J — M Cl	J
Li	10,0	10,8	20,8	—	—	—	—
Li R — Na R	5,1		6,4				—
Na	15,1	12,1	27,2	7,0	34,2	15,1	42,3
K R — Na R	8,3		10,5		10,0	—	11,8
K	23,4	14,3	37,7	6,5	44,2	16,4	54,1
Rb R — Na R			27,4		25,2		27,9
Rb	—	—	54,6	4,8	59,4	15,6	70,2
Cu R — Na R			0,7		— 3,9		0,9
Cu	—	—	27,9	2,4	30,3	15,2	43,1
Ag R — Na R			—1,4		— 4,5		— 0,5
Ag	—	—	25,8	3,9	29,7	16,0	41,8

Die Tabelle enthält die Molecularvolume der Verbindungen MR, wobei M für alle Verbindungen einer Horizontalreihe und R für alle Verbindungen einer Verticalreihe dasselbe in der Ueberschrift genannte Element bedeuten soll. Dazwischen stehen in kleinerer Schrift die Differenzen dieser Volume gegen die Volume der in gleicher Reihe stehenden Verbindungen des Natriums resp. des Chlors. Man sieht, dass diese Differenzen zwischen je zwei horizontalen und zwischen je zwei verticalen Reihen annähernd gleich sind, trotzdem die Volume selbst beträchtlich variiren. Von unwesentlichen Ausnahmen abgesehen, ist also die Aenderung des Volums, welche durch den Austausch von Natrium gegen eines der äquivalenten Metalle, oder von Chlor gegen ein anderes Halogen, bewirkt wird, in allen entsprechenden Fällen nahe gleich gross. Es mag hinzugefügt werden, dass sich diese Regelmässigkeit mit ähnlicher Annäherung auch bei den oben aufgeführten Sulfaten, Chloriden, Acetaten und Formiaten wieder erkennen lässt.

6. Derartige Regelmässigkeiten können nun in dem Bereiche ihrer Gültigkeit auf die Annahme zurückgeführt werden, dass dieselben Bestandtheile in allen ihren verschiedenartigen Verbindungen den gleichen Raum einnehmen. Man darf dabei freilich im Allgemeinen keinenfalls voraussetzen, dass dieser Raum gleich dem Volumen der Elemente im freien Zustande sei. Denn wie bei den Oxyden (§ 4), so findet sich auch das Volum der Halogenverbindungen und einiger anderer Salze der Leichtmetalle kleiner, als das Volum der unverbundenen Metalle.

Bei den Verbindungen der Schwermetalle besteht jedoch diese Schwierigkeit nicht, und man kann daher in Bezug auf das obige Beispiel annehmen, dass etwa das Silber mit unverändertem Volum ($Ag = 10{,}2$) in seinen Verbindungen enthalten sei. Dann berechnet sich aus dem Volum des Chlorsilbers ($AgCl = 25{,}8$) das Volum des Chlors in seinen Verbindungen ($Cl = 15{,}6$), und weiter mit Hülfe der annähernd constanten Differenzen nach obiger Tabelle die Volume von $Br = 20{,}5$, von $J = 31{,}3$, von $Na = 12{,}3$, von $K = 23{,}1$, von $Rb = 38{,}8$ und von $Cu = 11{,}5$. Man überzeugt sich leicht, dass die Summe je zweier dieser Zahlen in jedem Falle annähernd das Molecularvolum der betreffenden Verbindung darstellt. — Würde man das Volum des metallischen Kupfers ($Cu = 7{,}1$) in seinen Verbindungen unverändert annehmen, was mit demselben Rechte geschehen könnte, so würden etwas kleinere Werthe für die Metalle und etwas grössere für die Halogene angesetzt werden müssen. Es ist deshalb wohl nicht mehr als ein Zufall, dass nach obiger Rechnung das Volum von Na und K in ihren Verbindungen nahe halb so gross erscheint, als in freiem Zustande ($Na = 12{,}3$ statt 23,7, und $K = 23{,}1$ statt 45,4).

Auch findet man in anderen Verbindungen bei gleicher Berechnung für die nämlichen Metalle nicht dieselben Volume wieder. Das Volum des Silberoxyds z. B. ist 30,8 für Ag_2O, und wenn darin wieder das Volum von $Ag = 10{,}2$ angenommen wird, so folgt das Volum des Sauerstoffs $O = 10{,}4$. Zieht man aber diese Zahl von dem Volum der Oxyde des Natriums ($Na_2O = 22{,}4$) oder des Kaliums ($K_2O = 35{,}4$) ab, so bleibt für die Volume der Metalle in diesen Verbindungen $Na_2 = 12{,}0 = 2 \times 6{,}0$ und $K_2 = 25{,}0 = 2 \times 12{,}5$, d. i. in beiden Fällen nur etwa die Hälfte der oben ermittelten Werthe oder ein Viertheil der Volume in freiem Zustande. — Wieder andere Volume ergeben sich aus den Sulfaten. Das Volum des Silbersulfates ist für $Ag_2SO_4 = 57{,}8$, woraus sich für SO_4 das Volum 37,4 ergeben würde, und weiter mit Hülfe dieser Zahl aus dem Volum des Natriumsulfates ($Na_2SO_4 = 53{,}6$) das Volum des Natriums $Na = 8{,}1$, und aus $K_2SO_4 = 65{,}6$ das Volum von $K = 14{,}1$. Es ist demnach trotz der erwähnten Regelmässigkeiten nicht wahrscheinlich, dass Na und K in allen ihren Verbindungen denselben Raum einnehmen.

Die in den vorangehenden Rechnungen zu Grunde gelegte Annahme, dass das Silber sein Volum in seinen Verbindungen unverändert beibehalte, kann, wie schon bemerkt, mit demselben Rechte für alle anderen schweren Metalle ebenfalls gemacht werden. Unter dieser Annahme könnte man alsdann weiter prüfen, ob dieselben Bestandtheile in verschiedenen Verbindungen wirklich gleiches Volum haben. Die oben angegebenen Werthe für Silberchlorid und Kupferchlorür zeigen aber schon, dass man für Cl nicht immer genau denselben Rest erhält, und andere Beispiele lehren Aehnliches. In den in folgender Tabelle nochmals genannten Sulfaten würde unter jener Voraussetzung der Rest SO_4 im Durchschnitt allerdings denselben Raum einnehmen, wie in Ag_2SO_4 (etwa 37,4), jedoch mit Schwankungen zwischen 29 und 44, und wenn man die Unterschiede genauer ansieht, so findet man, dass die kleineren Volume für SO_4 sich bei den Sulfaten derjenigen Metalle finden, deren Atomvolum in freiem Zustande grösser ist, z. B. bei Blei und bei Quecksilber. Es ist dies eben eine Folge der schon hervorgehobenen Erscheinung, dass die Volume analoger Verbindungen unter einander kleinere Differenzen zeigen, als die

Volume der darin enthaltenen verschiedenartigen Elemente. — Ganz ähnliche Beobachtungen kann man an den Chloriden derselben Metalle machen. Die Annahme, dass diese Metalle ihr Volum in ihren Verbindungen unverändert beibehalten, wird dadurch nicht bestärkt.

R =	Volum von				
	R	RSO_4	SO_4	RCl_2	Cl_2
Pb	18,2	47,8	29,6	47,9	29,7
Hg	14,7	45,7	31,0	50,0	35,3
Zn	9,1	46,1	37,0	49,5	40,4
Cu	7,1	44,4	37,3	43,9	36,3
Mn	6,9	51,2	44,3	50,8	43,9
Fe	7,1	50,8	43,7	50,0	42,9
Co	6,7	43,9	37,2	44,2	37,5

Ob und wie weit die besagte Annahme wirklich zutreffend ist, kann man direct an denjenigen Verbindungen prüfen, deren sämmtliche Bestandtheile in festem Zustande bekannt und auf ihr specifisches Gewicht untersucht sind. Dies ist der Fall z. B. bei den Jodiden und Sulfiden, deren Molecularvolume in folgender Tabelle zusammengestellt sind. Daneben steht zum Vergleich bei jeder Verbindung die Summe der Atomvolume ihrer Bestandtheile und die Differenz dieser Summe gegen das beobachtete Molecularvolum.

	Mol.-Vol. der Verb.	Summe der Atom-vol.	Diff.		Mol.-Vol. der Verb.	Summe der Atom-vol.	Diff.
NaJ	42,3	49,4	— 7,1	Na_2S	31,6	62,9	— 31,3
KJ	54,0	71,1	— 17,1	K_2S	51,6	106,3	— 54,7
RbJ	70,2	81,6	— 11,4	Cu_2S	27,5	29,7	— 2,2
CuJ	43,1	32,8	+ 10,3	Ag_2S	34,1	35,9	— 1,8
AgJ	41,8	35,9	+ 5,9	MnS	21,8	22,4	— 0,6
HgJ	42,5	40,4	+ 2,1	FeS	18,2	22,6	— 4,4
SrJ_2	77,4	85,9	— 8,5	CoS	16,7	22,2	— 5,0
BaJ_2	79,5	87,9	— 8,4	NiS	19,8	22,1	— 2,3
ZnJ_2	67,9	60,5	— 7,4	CuS	23,9	22,6	+ 1,3
CdJ_2	61,2	64,4	— 3,2	ZnS	23,9	24,6	— 0,7
KgJ_2	72,5	66,1	+ 6,4	CdS	29,7	28,5	+ 1.2
PbJ_2	74,8	69,6	+ 5,2	HgS	28,7	30,2	— 1,5
				PbS	31,2	33,7	— 2,5

Die Differenzen zwischen den Molecularvolumen der Verbindungen und der Summe der Atomvolume ihrer Bestandtheile sind, wie man sieht, kaum in einem Falle verschwindend klein. Die Metalle oder das Jod und der Schwefel nehmen also in diesen Verbindungen nicht denselben Raum ein, wie im freien Zustande. Die Differenzen sind zum Theil posi-

tiv, d. h. es hat bei der Vereinigung der Elementarbestandtheile Ausdehnung stattgefunden. So bei den Jodverbindungen des Kupfers, des Silbers, des Quecksilbers und des Bleies, und in geringerem Maasse bei den Schwefelverbindungen des Kupfers und des Cadmiums. Die meisten Differenzen erscheinen dagegen negativ, auf eine Contraction der Bestandtheile bei ihrer Vereinigung hinweisend. Diese Contraction ist besonders stark bei den Verbindungen der Alkalimetalle, in Uebereinstimmung mit dem, was oben aus dem Vergleich der Oxyde und Chloride mit den unverbundenen Metallen geschlossen wurde. Bei den Verbindungen der Schwermetalle und namentlich bei denen des Schwefels sind die theils positiven, theils negativen Differenzen bedeutend kleiner. In diesen Verbindungen ist also das Volum der Bestandtheile weniger verändert, aber in keinem Falle scheinen die Elemente genau denselben Raum einzunehmen, wie im freien Zustande.

Ein anderes Beispiel zur Vergleichung des Volums starrer Verbindungen mit dem Volum ihrer Bestandtheile in festem Zustande bieten die Krystallwasserverbindungen. Die folgende Tabelle giebt für eine Reihe von Salzen, welche mit verschiedenen Mengen Krystallwasser krystallisiren, das Volum je eines Moleculargewichtes des krystallisirten Hydrats und der wasserfreien Salze. Die vierte Spalte enthält die Differenz dieser beiden Volume; dieselbe stellt das Volum dar, welches dem Krystallwasser in der Verbindung zukäme, wenn darin das wasserfreie Salz sein Volum unverändert beibehalten hätte. Dividirt man diese Differenz durch die Anzahl der Molecüle Krystallwasser, so erhält man das durchschnittliche Volum je eines H_2O in der betreffenden Verbindung; dasselbe ist in der fünften Spalte angegeben. Man sieht dort, dass das

	Volum				
	des Hydrates	des wasserfreien Salzes	des Krystallwassers	von 1 H_2O im Mittel	von n H_2O als Eis
$Li_2SO_4 + H_2O$ . . .	63,4	49,8	13,6	13,6	19,6
$CaSO_4 + 2H_2O$ . . .	74,1	45,8	28,3	14,1	39,2
$BaCl_2 + 2H_2O$ . . .	80,3	54,0	26,3	13,1	39,2
$MnCl_2 + 4H_2O$ . . .	103,7	50,8	52,9	13,2	78,4
$CuSO_4 + 5H_2O$ . . .	109,7	44,4	65,3	13,1	98,0
$CaCl_2 + 6H_2O$ . . .	132,7	50,0	82,7	13,8	117,6
$SrCl_2 + 6H_2O$ . . .	136,7	52,0	84,7	14,1	117,6
$MgSO_4 + 7H_2O$ . . .	146,4	45,3	101,1	14,4	137,2
$FeSO_4 + 7H_2O$ . . .	147,9	50,8	97,1	13,9	137,2
$ZnSO_4 + 7H_2O$ . . .	142,8	46,1	96,7	13,8	137,2
$Na_2CO_3 + 10H_2O$ . . .	195,9	42,9	153,0	15,3	196,0
$Na_3PO_4 + 12H_2O$ . . .	234,6	64,6	170,0	14,2	235,0
$Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ . . .	411,1	126,2	284,9	15,8	352,8

durchschnittliche Volum von einem Molecül Krystallwasser überall zwischen 13,1 und 15,8 liegt. Das Volum von H_2O unverbunden in festem Zustande (als Eis) beträgt dagegen 19,6 (als flüssiges Wasser 18). Es findet also bei der Bindung des Krystallwassers in allen angeführten

Fällen beträchtliche Contraction statt. Diese Erscheinung zeigt sich auch deutlich, wenn man das Volum der Krystallwasserverbindungen mit dem Volum des gesammten darin enthaltenen Wassers als Eis, welches in der letzten Spalte der Tabelle angegeben ist, vergleicht. Der Unterschied dieser beiden Volume erscheint im Allgemeinen um so kleiner, je grösser der Wassergehalt der Verbindungen ist, und bei manchen krystallwasserreichen Salzen (z. B. bei $Na_2CO_2 + 10\,H_2O$ oder bei $Na_3PO_4 + 12\,H_2O$) ist der Unterschied auffallenderweise fast genau gleich Null, d. h. das Volum der krystallisirten Verbindung ist genau so gross, als das Volum des darin enthaltenen Wassers im festen Zustande. Es bliebe für das Salz gar kein Raum übrig, wenn man annehmen wollte, dass das Krystallwasser in der Verbindung dasselbe Volum beibehalten hätte, welches es unverbunden als Eis besitzt. — Bei dem Aluminiumsulfat mit $18\,H_2O$ ist der Unterschied wieder grösser. Es hängt dies vermuthlich damit zusammen, dass bei der Vereinigung eines Salzes mit grösseren Mengen Krystallwasser verhältnissmässig geringere Contraction eintritt. Das Volum von je einem Molecül H_2O ist nach der vorletzten Spalte der Tabelle im Allgemeinen um so grösser, je mehr Krystallwasser die betreffende Verbindung enthält. — Dieselbe Wahrnehmung wird bestätigt, wenn man das Volum eines und desselben Salzes bei verschiedenem Krystallwassergehalte untersucht. Es ergab sich z. B. für je ein Formelgewicht Magnesiumsulfat

$MgSO_4$	wasserfrei	mit	$1\,H_2O$	$2\,H_2O$	$5\,H_2O$	$6\,H_2O$	$7\,H_2O$
das Volum	45,3		55,6	67,0	112,4	130,8	146,4

Das Volum der Verbindung vermehrt sich demnach durch den Zutritt des ersten und zweiten H_2O nur um 10,3 resp. 11,4, durch den Zutritt des sechsten und siebenten H_2O dagegen um 18,4 resp. 16,4. (Vergl. über die ungleich grosse Wärmeentwickelung bei der Bindung der einzelnen Molecüle Krystallwasser in § 453 der zweiten Abtheilung.)

Die Vereinigung des Wassers mit Salzen zu krystallisirten Hydraten erfolgt also unter Contraction, die jedoch verschieden gross sein kann, je nach der Menge des gebundenen Wassers. In keinem Falle findet man das Volum der Verbindung gleich der Summe der Volume, welche das Salz und das Wasser im festen Zustande unverbunden einnehmen. Ueberhaupt sind allgemein gültige Beziehungen des Volums der Verbindung zu den Volumen der Bestandtheile auch in diesen Beispielen nicht zu erkennen.

Nach einer anderen Ansicht soll aber dennoch das Volum der starren Verbindungen durch dasjenige der Elemente bestimmt werden, und zwar in der Weise, dass das Molecularvolum der Verbindung stets ein Multiplum von dem Volum eines der darin enthaltenen Elemente ist[1]). Ein bestimmtes Element soll in jeder Verbindung das Volummaass abgeben, welchem sich die Raumerfüllung der übrigen Bestandtheile und der ganzen Verbindung anbequemt. In den Silberverbindungen z. B. kann man Vielfache von dem Volum des metallischen Silbers erkennen, wie die folgende Tabelle zeigen möge:

[1]) H. Schröder, Pogg. Ann. 1878, N. F. **4**, 435.

	Beobachtete	Berechnete Volume
Ag	10,28	— —
Ag_2O	30,8	30,84 = 3 × 10,28
AgJ	41,8	41,12 = 4 × 10,28
$AgC_2H_3O_2$	51,5	51,40 = 5 × 10,28
$AgC_7H_5O_2$	102,8	102,80 = 10 × 10,28
$AgCl$	25,8	25,70 = $2^1/_2$ × 10,28
Ag_2CO_3	45,3	46,26 = $4^1/_2$ × 10,28
Ag_2SO_4	57,8	56,45 = $5^1/_2$ × 10,28
Ag_2S	34,1	34,26 = $3^1/_3$ × 10,28
$AgNO_3$	39,2	38,55 = $3^3/_4$ × 10,28
$AgClO_3$	43,2	43,69 = $4^1/_4$ × 10,28
$AgBr$	29,7	28,27 = $2^3/_4$ × 10,28

Es sind hier neben den beobachteten Molecularvolumen der angeführten Silberverbindungen diejenigen Vielfache des Atomvolums des Silbers (10,28) angegeben, welche dem betreffenden Molecularvolum am nächsten kommen. Man sieht, dass die beobachteten mit den berechneten Werthen im Allgemeinen wohl übereinstimmen. In mehreren Fällen sind die Factoren, mit welchen das Volum des Silbers zu multipliciren ist, um das Volum der Verbindung zu erhalten, einfache ganze Zahlen. Häufiger jedoch muss man Bruchtheile des Silbervolums zu Hülfe nehmen, um hinlängliche Uebereinstimmung zu erzielen, und bei Verbindungen anderer Elemente kommen noch complicirtere Verhältnisse zum Vorschein, als gerade bei den angeführten Silberverbindungen. Für einige Verbindungen des Bleies lassen sich z. B. folgende beobachtete und berechnete Werthe der Molecularvolume gegenüberstellen:

	Beobachtete	Berechnete Werthe
Pb	18,2	18,2 = 3 × 6,07
PbO	24,0	24,3 = 4 × 6,07
PbS	31,6	30,4 = 5 × 6,07
$PbCl_2$	47,9	48,5 = 8 × 6,07
PbO_2	26,8	26,2 = $4^1/_3$ × 6,07
$PbCO_3$	40,6	40,4 = $6^2/_3$ × 6,07
PbJ_2	74,8	74,8 = $12^1/_3$ × 6,07

Das Volum des Bleioxyds steht zu demjenigen des metallischen Bleies im Verhältniss von 3 : 4. Man muss daher in diesem einfachsten Falle schon ein Drittheil des Atomvolums des Bleies ($^1/_3$ × 18,2 = 6,07) als Volummaass zu Grunde legen. Die Volume einiger anderer Bleiverbindungen (des Sulfids und des Chlorids) erscheinen dann allerdings auch als ganzzahlige Vielfache derselben Einheit (6,07), aber in noch anderen Fällen (bei dem Jodid, dem Carbonat und dem Superoxyd) müssen wieder Bruchtheile dieser Einheit benutzt werden, um genügende Uebereinstimmung herzustellen. In Wahrheit erscheinen also die Molecularvolume der letztgenannten Bleiverbindungen als Vielfache von einem Neuntel des Atomvolums des metallischen Bleies. Es ist aber klar, dass man schliesslich das Molecularvolum einer jeden Verbindung als Vielfaches von dem Volum eines beliebigen ihrer Elemente innerhalb der Grenzen

der Beobachtungsfehler wird darstellen können, wenn man dabei hinreichend kleine Bruchtheile jenes Volums zulässt; doch ist dadurch augenscheinlich nichts erreicht. Die Regelmässigkeit in der einfachen Gestalt, welche sich bei einigen Verbindungen des Silbers und auch in anderen hier nicht einzeln zu nennenden Fällen zeigt, ist immerhin bemerkenswerth. Allein man hat noch nicht ergründen können, welche Bedeutung die einfachen Verhältnisse zwischen dem Volum einer Verbindung und dem Volum eines ihrer Bestandtheile haben und damit fehlt ein theoretischer Gesichtspunkt, ohne welchen jeder Versuch, derartige Regelmässigkeiten zu verfolgen, in irreleitende Zahlenspielerei ausarten muss.

Fasst man nun zusammen, was über die Raumerfüllung starrer Verbindungen in Beziehung zu deren chemischer Zusammensetzung gesagt werden konnte, so ergiebt sich, dass zwar eine Reihe auffallender Regelmässigkeiten zu erkennen sind, die jedoch alle nur auf engbegrenzten Gebieten, und auch da nur näherungsweise gelten, und die sich zum Theil widersprechen würden, wenn man sie verallgemeinern wollte. Es scheint, dass im festen Zustande einfache Beziehungen zwischen dem Volum chemischer Verbindungen und demjenigen ihrer Bestandtheile, an welche man zeitweilig geglaubt hat, überhaupt nicht bestehen. Vermuthlich ist nicht allein das Volum der Bestandtheile, sondern auch die Art ihrer Vereinigung und die chemische Natur der entstehenden Verbindung für das Volum der letzteren bestimmend. Für Flüssigkeiten wird sich dies deutlicher zeigen lassen (§ 9 ff.). Der feste Aggregatzustand ist offenbar am wenigsten geeignet, einfache Volumbeziehungen zu gestatten oder dieselben, wo sie etwa bestehen, erkennen zu lassen. Einige der Umstände, welche dies bewirken, müssen noch näher beleuchtet werden.

7. Die Raumerfüllung einer chemischen Verbindung wird, vom theoretischen Standpunkte betrachtet, nicht nur durch die Beschaffenheit der Molecüle bedingt sein, sondern auch durch die Art, wie dieselben zu endlichen Aggregaten vereinigt sind. Es ist aber bekannt, dass im festen Aggregatzustande dieselben Molecüle sich in verschiedener Weise an einander lagern können. Man kennt zahlreiche einfache und zusammengesetzte Stoffe in mehreren Modificationen, welche in chemischer Beziehung gleich, in ihrem physikalischen Verhalten aber verschieden sind, und deren Verschiedenheit sich in der Regel auf ungleiche Aneinanderlagerung derselben Molecüle zurückführen lässt (vergl. in der zweiten Abtheilung § 353). Solche Verschiedenheiten des Zustandes der Stoffe äussern sich aber am häufigsten gerade in ungleichem specifischem Gewichte.

Bei manchen Metallen kann man schon durch mechanische Einwirkung die Dichtigkeit verändern. Das Kupfer z. B. zeigt etwas geringeres specifisches Gewicht, wenn es gegossen, als wenn es gewalzt oder gehämmert ist. Noch mehr aber ist die Art der Entstehung fester Körper von Einfluss auf ihre Dichtigkeit. Unlösliche Stoffe, die künstlich als Niederschläge dargestellt werden, sind immer weniger dicht, als die in der Natur langsam gebildeten Krystalle derselben Substanz. Man vergleiche z. B. folgende specifischen Gewichte:

	Künstlich dargestellt (amorph)	Natürliche Krystalle
Cu_2S	5,28	5,75 (Kupferglanz),
Ag_2S	6,85	7,28 (Silberglanz),
PbS	7,13	7,65 (Bleiglanz),
$MnCO_3$ . . .	3,12	3,61 (Manganspath),
$SrSO_4$ . . .	3,71	3,92 (Cölestin),
$BaSO_4$ . . .	4,33	4,48 (Schwerspath).

Ueberhaupt haben Elemente wie Verbindungen im krystallisirten Zustande grösseres specifisches Gewicht als im amorphen. Weitere Beispiele hierfür sind:

	Amorph	Krystallisirt
Kohlenstoff	2,3 (Graphit)	3,52 (Diamant)
Silicium	2,0 (graphitartig)	2,39
Selen	4,2	4,8
Tellur	5,93	6,4
Arsen	4,71	5,73
Thonerde	3,85 (geglüht)	4,00 (Rubin)
Schwefelquecksilber .	7,67	8,09 (Zinnober)
Kieselsäure	2,20	2,39 (Quarz)

Der Phosphor macht scheinbar eine Ausnahme von dieser Regel, insofern die rothe, sogenannte amorphe Modification höheres specifisches Gewicht besitzt, als die gelbe krystallinische. Indessen ändert sich die Dichte des rothen Phosphors mit der Temperatur seiner Entstehung und bei 580° kann derselbe auch in Krystallen erhalten werden, die noch grösseres specifisches Gewicht zeigen, als jede andere Modification.

In manchen Fällen wird durch Erhitzen die Dichtigkeit amorpher Substanzen erhöht, ohne dass ein Uebergang in den krystallinischen Zustand bemerkbar wäre. So ergab sich z. B. das specifische Gewicht der Magnesia nach schwachem Glühen 3,22, nach starkem Glühen dagegen 3,61. Ganz allgemein ist aber das specifische Gewicht derjenigen Modificationen verschieden, welche sich durch ungleiche Krystallform unterscheiden:

Schwefel,	rhombisch	2,07
	monoklin	1,96
Arsentrioxyd,	octaëdrisch	3,70
	prismatisch	4,15
Calciumcarbonat,	Kalkspath	2,71
	Arragonit	2,93
Quecksilberjodid,	gelb (rhombisch) . .	6,06
	roth (quadratisch) .	6,26
Kieselsäure,	Quarz	2,65
	Tridymit	2,31
Titansäure,	Rutil	4,25
	Brookit	4,14
	Anatas	3,84

Man sieht an den mitgetheilten Beispielen, dass das specifische Gewicht derselben Stoffe in Folge ungleicher Aneinanderlagerung ihrer

Molecüle beträchtlich verschieden sein kann. Berechnet man die Unterschiede des Volums der Atom- oder Moleculargewichte, so erkennt man noch deutlicher, dass diese Verschiedenheiten keineswegs gänzlich zu vernachlässigen sind, wenn man gesetzmässige Beziehungen der Raumerfüllung zur chemischen Zusammensetzung aufsuchen will. Je nachdem man die dichtere oder die weniger dichte Modification berücksichtigt, würde sich z. B. das Atomvolum des Kohlenstoffs = 3,4 oder 5,2, des Phosphors = 14,1 oder 17,0, des Siliciums 11,7 oder 14,0, des Arsens = 13,1 oder = 15,9 ergeben, oder das Molecularvolum des Arsentrioxyds As_2O_3 = 47,7 oder = 53,5, der Kieselsäure = 22,6 oder = 27,3, des Calciumcarbonats = 34,1 oder = 36,9 etc. — Bei den Betrachtungen der vorangehenden Paragraphen ist stets auf die dichteren Modificationen Bezug genommen worden, weil diese gewöhnlich auch als die beständigeren erscheinen. Zwingendere Gründe hierfür kennt man nicht und man kann nicht einmal mit Sicherheit sagen, ob in den Fällen, wo Elemente und ihre Verbindungen in mehreren Modificationen bekannt sind, wie z. B. bei Silicium und Kieselsäure, oder bei Arsen und Arsentrioxyd, — ob da wirklich die dichtere Form des Elementes mit der dichteren Form der Verbindung besser vergleichbar sei, als mit der weniger dichten. Diese Unsicherheit muss nothwendig das Auffinden etwa bestehender einfacher Beziehungen in der Raumerfüllung fester Körper erschweren.

8. Die Raumerfüllung fester Körper wurde bisher ausschliesslich bei gewöhnlicher Temperatur betrachtet. Mit der Temperatur ändert sich aber das Volum aller Körper in jedem Aggregatzustande. Im festen Zustande ist diese Aenderung freilich nicht sehr gross; sie beträgt zwischen $^1/_{10000}$ und $^1/_{100000}$ der Volumeinheit für je einen Grad Temperaturerhöhung. Demnach ist dieser Einfluss nicht im Stande, die Volumbeziehungen wesentlich zu alteriren, wenn nicht grosse Temperaturunterschiede in Betracht kommen.

Nun ist aber die Volumzunahme für gleiche Temperaturerhöhung bei verschiedenen Stoffen im Allgemeinen ungleich gross, und bei manchen Stoffen, z. B. bei dem Jodsilber, bei dem krystallisirten Kupferoxydul und wahrscheinlich auch bei dem Diamant, wird sogar bei gewissen Temperaturen durch Erwärmen nicht Ausdehnung, sondern Contraction bewirkt, bis das Volum einen Minimalwerth erreicht hat. Diese Erscheinung deutet zweifellos auf moleculare Verschiedenheiten hin, welche die Vergleichung unsicher machen können. Um möglichst einfache Volumbeziehungen zu entdecken, müsste man also zunächst Temperaturen aufsuchen, bei welchen Vergleichbarkeit nachweislich besteht. Man hat vermuthet, dass durch die Schmelzpunkte solche Temperaturen gegeben seien, weil hier alle festen Körper unter dem Einflusse der Wärme die gleiche Zustandsänderung erleiden. Bis zu dem Schmelzpunkte aber, wenn derselbe hoch liegt, kann das Volum eines festen Körpers nicht unerheblich verändert sein. Das Silber z. B. dehnt sich zwischen 0 und 1000° um 0,000058 seines Volums bei 0° für jeden Grad Temperaturerhöhung aus. Bis zu dem Schmelzpunkte, der bei 960° liegt, müsste daher das Atomvolum des Silbers von 10,2 auf 10,8 wachsen. Die Ausdehnung des Chlorkaliums beträgt 0,000114, woraus sich ergiebt, dass

das Molecularvolum der Verbindung bei dem Schmelzpunkte (730°) 40,8 betragen würde, statt 37,7 bei gewöhnlicher Temperatur, vorausgesetzt, dass die Ausdehnung bis zu dem Schmelzpunkte constant bliebe. In der Regel wird jedoch die Ausdehnung in höheren Temperaturen stärker, und folglich der Unterschied zwischen den Volumen bei weit auseinander liegenden Temperaturen noch grösser. Es erscheint deshalb wohl möglich, dass die Vergleichung der Volume fester Körper bei ihren Schmelzpunkten etwas andere Beziehungen ergeben würde, als bei gleichen gewöhnlichen Temperaturen. Um diese Vergleichung durchführen zu können, müsste indessen die Ausdehnung zahlreicher Stoffe bis zu ihrem Schmelzpunkte erst noch mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden, und es ist immerhin fraglich, ob sich alsdann wirklich einfachere Beziehungen herausstellen würden, als bei gewöhnlicher Temperatur. Man muss daran zweifeln, wenn man die Aenderungen des Volums in der Nähe der Schmelzpunkte und beim Uebergange in den flüssigen Zustand näher verfolgt.

Wie schon bemerkt, dehnen sich die meisten festen Körper um so stärker aus, je höher die Temperatur steigt, und die Zunahme der Ausdehnung wird immer am deutlichsten in nächster Nähe des Schmelzpunktes, namentlich bei denjenigen Substanzen, welche zu erweichen beginnen, ehe sie völlig flüssig werden. Bei dem Uebergange in den flüssigen Zustand findet ausserdem gewöhnlich noch eine plötzliche Volumänderung statt, und danach erst dehnt sich die Flüssigkeit wieder langsamer und gleichmässiger aus. Je nach dem Verlaufe der einzelnen Phasen ergiebt sich aber ein verschiedenartiges Gesammtbild der Volumänderungen beim Schmelzen. Bei dem Phosphor z. B. beobachtet man fast gleichmässige Zunahme des Volums vor dem Schmelzen und auch nachher wieder im flüssigen Zustande; im Momente des Schmelzens aber (bei 44°) findet eine plötzliche Ausdehnung um 3,4 Proc. statt. — Bei dem Wachs dagegen vergrössert sich das Volum rascher und rascher bis zum Schmelzpunkte, wo alsdann plötzlich ohne weitere erhebliche Volumzunahme wieder langsamere und gleichmässigere Ausdehnung beginnt. — Bei dem Schwefel, der Stearinsäure, dem krystallisirten Chlorcalcium und anderen Salzen folgt auf die stark zunehmende Ausdehnung unterhalb des Schmelzpunktes eine plötzliche Volumvergrösserung (welche bei der Stearinsäure über 11 Proc. beträgt), bevor wieder gleichmässige Ausdehnung im flüssigen Zustande sich einstellt. — Bei dem Wasser tritt im Momente des Schmelzens eine Volumverminderung von etwa 9 Proc. ein. Diese Erscheinung zeigt sich auffallender Weise nicht an Salzhydraten, selbst nicht bei hohem Wassergehalte, wie z. B. $CaCl_2 + 6 H_2O$ oder $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$; solche Salze erleiden beim Schmelzen eine plötzliche Ausdehnung. — Wie das Wasser verhalten sich dagegen das Wismuth und wahrscheinlich noch einige andere Metalle; sie schmelzen unter Contraction. — Auf die complicirteren Volumänderungen, welche man bei dem Stearin und bei einigen Metalllegirungen beobachtet hat, sei hier nur hingedeutet. Die angeführten Beispiele beweisen zur Genüge, dass das Schmelzen verschiedener Stoffe nicht allgemein als ein völlig gleichartiger Vorgang angesehen werden darf. Die begleitenden Volumänderungen verrathen vielmehr wesentliche Verschiedenheiten, und darum scheint auch die Vermuthung nicht gerechtfertigt, dass gerade in

Bezug auf ihr Volum die festen Körper in der Nähe der Schmelzpunkte eher vergleichbar seien, als bei anderen Temperaturen.

9. Besser als die festen Körper scheinen sich auf den ersten Blick die Flüssigkeiten zu einer erfolgreichen Untersuchung über den Zusammenhang zwischen der Raumerfüllung und den chemischen Eigenschaften zu eignen.

Im flüssigen Zustande bestehen keine physikalisch verschiedene Modificationen eines Stoffes in dem Sinne, wie man sie bei festen Körpern annimmt. Flüssige Stoffe von gegebener chemischer Natur zeigen unter denselben äusseren Bedingungen stets dieselben physikalischen Eigenschaften, speciell auch dasselbe Volum. Alle Unterschiede in der Raumerfüllung, welche man im flüssigen Zustande beobachtet, müssen sich daher einerseits auf die ungleiche Zusammensetzung und Beschaffenheit der Molecüle selbst, und andererseits auf die äusseren physikalischen Bedingungen, welche den mittleren Abstand der Molecüle beeinflussen, zurückführen lassen.

Von solchen physikalischen Bedingungen kommt wesentlich allein die Temperatur in Betracht. Denn durch Druck kann bekanntlich das Volum der Flüssigkeiten im Allgemeinen nur sehr wenig geändert werden. Die Ausdehnung durch die Wärme dagegen darf nicht unberücksichtigt bleiben. Der Betrag derselben ist im Durchschnitt etwa zehnmal so gross als bei den festen Körpern, und entsprechend grösser sind auch die Unterschiede in der Ausdehnung verschiedener Stoffe. Es scheint daher von grösster Wichtigkeit, Temperaturen aufzufinden, bei welchen die Flüssigkeiten in Bezug auf ihr Volum streng vergleichbar sind. Leider ist diese Aufgabe bis heute noch nicht befriedigend gelöst.

Das Nächstliegende würde sein, das Volum der Flüssigkeiten bei gleichen Temperaturen zu vergleichen. Man pflegt ja auch sonst allgemein die physikalischen Eigenschaften verschiedener Stoffe unter möglichst gleichen äusseren Bedingungen neben einander zu stellen und man erwartet, dass alsdann nur noch solche Unterschiede sich zeigen, welche von der Natur und inneren Beschaffenheit der verglichenen Stoffe herrühren, d. h. gerade diejenigen Unterschiede, auf welche die Aufmerksamkeit gerichtet ist. Dieselbe Art der Vergleichung ist unzweifelhaft auch bezüglich der Volume berechtigt, aber allerdings kann sie nicht von einer gewissen Willkür befreit werden. Denn da verschiedene Flüssigkeiten sich merklich verschieden ausdehnen, erscheint das Resultat der Vergleichung stets von der willkürlich gewählten Vergleichstemperatur abhängig. Man wird im Allgemeinen bei 0° etwas andere Volumbeziehungen finden, als etwa bei 50 oder bei 100°.

Um dieser Willkür zu entgehen, hat man sich nach Vergleichstemperaturen umgesehen, welche durch die Eigenschaften der verglichenen Stoffe selbst gegeben sind. Solche Temperaturen sind die Schmelzpunkte und die Siedepunkte. Die Schmelzpunkte wurden nur vereinzelt als Vergleichstemperaturen empfohlen und in eng begrenzten Gebieten benutzt (Tschermak, Krafft). Die Siedepunkte dagegen haben bei allen Untersuchungen über das Volum der Flüssigkeiten, von Anfang an bis in die jüngste Zeit, fast ausschliesslich als Vergleichstemperaturen gedient. Die Wahl scheint durch den Umstand angeregt worden zu sein, dass man im

Gaszustande sehr einfache Beziehungen des Volums zu der chemischen Zusammensetzung aufgefunden hatte. Man hoffte ähnliche Beziehungen auch bei den Flüssigkeiten zu finden, wenn man sie dem Gaszustande möglichst gleich nahe brachte, und dies schien bei den Siedepunkten erreicht. Der Erfolg bestätigte auch anfänglich diese Erwartung. Durch Vergleichung bei den Siedepunkten ergaben sich aus dem zur Zeit vorliegenden Beobachtungsmateriale eine Reihe von Regelmässigkeiten, welche bei anderer Art der Vergleichung verwischt erschienen. Indessen beanspruchten diese Regelmässigkeiten stets nur angenäherte Gültigkeit, und je mehr das Beobachtungsmaterial anwuchs, desto häufiger zeigten sich Ausnahmen, und desto grösser wurden in einzelnen Fällen die Abweichungen. Die weiter unten erwähnten Beispiele werden dies genugsam erweisen. Unter diesen Umständen lässt sich die Frage nicht abwehren, ob nicht eine andere Wahl der Vergleichstemperaturen vortheilhafter sein könne.

Wenn man annimmt, dass das Volum der Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten unter Atmosphärendruck vergleichbar sei, so muss man die Vergleichbarkeit auch bei den Siedepunkten unter beliebigen anderen Drucken gelten lassen; denn die zufällige Höhe des atmosphärischen Druckes kann nicht maassgebend sein. Die aufgefundenen Regelmässigkeiten müssten allgemein bei Temperaturen gleicher, aber beliebig grosser Dampfspannung bestehen. In der Folge wird gelegentlich gezeigt werden, wie weit dies zutrifft. Hier mag nur erwähnt sein, dass die Volumbeziehungen in der That in gewissen Grenzen näherungsweise unabhängig sind von dem willkürlich gewählten Drucke, der die Siedepunkte bestimmt. Indessen kann der Vergleich nach dieser Richtung nicht weit verfolgt werden, weil es heute noch an umfassenden Messungen des Dampfdruckes geeigneter Flüssigkeiten fehlt.

Nach gewissen theoretischen Betrachtungen wäre jede Willkür ausgeschlossen, wenn man das Volum der Flüssigkeiten unter dem kritischen Drucke bei ihrer kritischen Temperatur vergleichen würde, oder bei Temperaturen und Drucken, welche gleiche Bruchtheile der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes darstellen[1]). Denn unter solchen Bedingungen sollten sich alle Flüssigkeiten in thermodynamischer Beziehung völlig gleich verhalten, und das sogenannte Molecularvolum sollte in einem constanten Verhältnisse zu dem wahren Volum der Molecüle stehen. Doch bestätigen sich die Folgerungen dieser Theorie in Wirklichkeit auch nur näherungsweise. Ausserdem bietet die Bestimmung der kritischen Temperaturen und Drucke ziemlich grosse Schwierigkeiten, und genaue Resultate sind bisher nur für verhältnissmässig wenige Verbindungen erhalten worden. Es bleibt daher der Zukunft überlassen, von jenen Theorien für den gegenwärtigen Zweck Vortheil zu ziehen.

Für eine Vergleichung in grösserem Umfange können demnach nur die Siedepunkte unter Atmosphärendruck, oder beliebige gleiche Temperaturen zu Grunde gelegt werden. In der Praxis würde sich nun die Anwendung gleicher Temperaturen unzweifelhaft bequemer und zuverlässiger gestalten, als die der Siedepunkte. Denn gleiche Temperaturen können in passender Höhe gewählt werden, und es genügt

---

[1]) Vergleiche im ersten Bande 1. Abthl. §§ 142, 148 und 2. Abthl. § 510.

für jede Flüssigkeit eine genaue Messung des specifischen Gewichtes. Um dagegen das Volum bei den Siedepunkten hinlänglich genau zu erfahren, muss eine Reihe von Volumbestimmungen ausgeführt werden, welche die Ausdehnung bis in nächste Nähe des Siedepunktes kennen lehren. Zuverlässige Messungen dieser Art sind allerdings bereits in grosser Zahl ausgeführt und auf diese haben sich, wie schon bemerkt, die bisherigen Untersuchungen fast ausschliesslich gestützt.

In theoretischer Hinsicht sind aber entscheidende Gründe für den ausschliesslichen Gebrauch der Siedepunkte als Vergleichstemperaturen niemals vorgebracht worden, und andererseits bestehen doch auch Bedenken gegen diese Wahl, wie überhaupt gegen die Vergleichung bei ungleichen Temperaturen. Was bedeutet es, wenn man zwei Verbindungen, die aus denselben Bestandtheilen in analoger Weise zusammengesetzt sind, bei ihren Siedepunkten vergleicht, die Hunderte von Graden aus einander liegen können, z. B. die homologen Kohlenwasserstoffe C_4H_{10} bei 1^0 und $C_{18}H_{38}$ bei 317^0? Damit die Volume derselben streng vergleichbar wären, würde es erstens erforderlich sein, dass das Gesammtvolum in einem constanten Verhältnisse zu dem Volum der Molecüle stünde, zweitens aber auch, dass die Molecüle selbst sich in vergleichbarem Zustande befänden. Diese beiden Bedingungen scheinen schwer mit einander vereinbar, und wahrscheinlich giebt es überhaupt keine Temperaturen, bei welchen solche strenge Vergleichbarkeit besteht. Die bisherigen Erfahrungen wenigstens, nach welchen alle aufgefundenen Regelmässigkeiten bei jeder Art der Vergleichung stets nur näherungsweise gelten, können diese Ansicht nur bestärken.

Beide Arten der Vergleichung, die praktisch in grösserem Umfange ausführbar sind, d. i. die Vergleichung bei den Siedepunkten und die bei beliebigen gleichen Temperaturen, erscheinen also bis zu gewissem Grade willkürlich und einseitig. Unter diesen Umständen bleibt keine andere Wahl, als diese beiden Arten der Vergleichung neben einander zu benutzen, in der Hoffnung, auf diesem Wege dennoch ein vollständigeres Bild von dem wahren Zusammenhange der Erscheinungen zu erhalten, als es eine Art allein geben kann. Der Erfolg wird in der That lehren, dass die Vergleichung bei den Siedepunkten keine überwiegenden Vortheile gewährt, und dass durch die Benutzung gleicher Temperaturen die Erkenntniss der Volumbeziehungen wesentlich gefördert werden kann.

10. Nach den Methoden, die in diesem Bande, erste Abtheilung, §§ 100 und 174 näher beschrieben sind, konnten im Laufe der Zeit das specifische Gewicht und die Ausdehnung einer grossen Anzahl flüssiger Verbindungen mit hinlänglicher Genauigkeit gemessen werden, und heute liegt daher ein ziemlich umfangreiches und zuverlässiges Material vor, welches zu Betrachtungen über die Raumerfüllung verwerthet werden kann. Denkt man sich die flüssigen Verbindungen in vergleichbaren Zuständen (vergl. im vorangehenden § 9), so können die beobachteten Unterschiede des Volums im Allgemeinen nur noch von der chemischen Zusammensetzung und von der Constitution bedingt sein. Anfänglich wurde allein die chemische Zusammensetzung in Betracht gezogen. Die ersten Untersuchungen auf diesem Gebiete (von

H. Kopp) fallen in eine Zeit, in welcher man von den Unterschieden der Constitution im heutigen Sinne noch wenig wusste. Bald aber musste man anerkennen, dass das Volum einer Verbindung nicht nur durch die Natur der verbundenen Bestandtheile, sondern auch durch die Art ihrer Vereinigung bestimmt werde. (Man vergl. § 15 über das Volum des intraradicalen und extraradicalen Sauerstoffs.) Weitaus die grösste Anzahl der Verbindungen, deren Volum im flüssigen Zustande untersucht worden ist, gehört der organischen Chemie an: sie enthalten alle im Wesentlichen dieselben Elementarbestandtheile (Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff neben wenigen anderen); aber ziemlich viele unterscheiden sich bei völlig gleicher procentischer Zusammensetzung durch ihre Constitution oder ihre Moleculargrösse. Mit dem Fortschritt der Constitutionslehre und mit der zunehmenden Zahl der bekannten Isomeriefälle konnte sich daher in der Raumerfüllung immer deutlicher ein Einfluss der Constitution neben dem der chemischen Zusammensetzung bemerklich machen, während zugleich das Interesse an der Frage nach den Gesetzen dieses Einflusses wuchs. Trotzdem konnte sich die Ansicht halten, dass die Raumerfüllung flüssiger Verbindungen vornehmlich von der chemischen Zusammensetzung abhänge. Die ungleiche Constitution scheint in den meisten Fällen nur geringfügige Abweichungen zu bewirken, welche wohl die einfachen Beziehungen zur chemischen Zusammensetzung stören, welche aber die ohnehin nur angenäherte Gültigkeit dieser Beziehungen nicht verwischen können.

Wenn man vorläufig von dem Einfluss der Constitution absieht, lassen sich die regelmässigen Beziehungen zwischen dem Volum und der chemischen Zusammensetzung in der That in einen sehr einfachen, näherungsweise gültigen Ausdruck zusammenfassen: Die Atomgewichte eines jeden Elementarbestandtheiles nehmen in allen flüssigen Verbindungen (unter vergleichbaren Umständen und bei gleicher Art der Bindung) denselben Raum ein. Die Molecularvolume sind daher gleich der Summe der (constanten) Atomvolume der Bestandtheile. Dieser Satz soll den folgenden Betrachtungen zu Grunde gelegt werden, indem wir die Grenzen seiner Gültigkeit aufsuchen.

Es würde aus dem Satze zuerst folgen, dass procentisch gleich zusammengesetzte, isomere oder polymere, Verbindungen gleiches Molecularvolum haben müssen. Die Vergleichung isomerer Verbindungen gewährt daher einen ersten Ueberblick über den Einfluss verschiedenartiger Unterschiede der Constitution auf das Volum. — Zweitens folgt, dass bei chemischen Umsetzungen das Gesammtvolum der reagirenden Stoffe constant bleiben müsste, wenn dieselben vor und nach der Reaction in flüssigem, vergleichbarem Zustande genommen werden. Ein Vergleich in dieser Richtung lehrt unmittelbar, in welchen Grenzen das Volum eines bestimmten Bestandtheiles in verschiedenen Verbindungen und eventuell im freien Zustande als gleich angenommen werden darf. — Ferner ergiebt sich aus obigem Satze allgemein, dass gleichen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung gleiche Differenzen des Volums entsprechen müssten. Diese Folgerung kann sehr eingehend an den homologen Reihen geprüft werden. Zugleich wird dadurch der Weg angezeigt, die Atomvolume der Elemente, die meistens

im flüssigen Zustande nicht untersucht werden können, indirect zu ermitteln. Der Versuch erstreckt sich naturgemäss zunächst auf Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, die gemeinsamen Bestandtheile aller organischen Verbindungen. Die Schwierigkeiten, auf welche man dabei stösst, führen von selbst zu eingehenderen Discussionen über den Einfluss der Constitution auf das Molecularvolum. — Schliesslich soll alsdann zusammengestellt werden, was über den Einfluss verschiedener anderer Elemente auf die Raumerfüllung ausgesagt werden kann.

Dies sind übersichtlich die Aufgaben, welche in den folgenden Paragraphen behandelt werden sollen, mit steter Rücksicht auf die Frage, unter welchen Umständen die Volume flüssiger Verbindungen am besten vergleichbar seien [1]).

11. Um sicher entscheiden zu können, ob die Molecularvolume [2]) isomerer Verbindungen gleich gross sind oder nicht, ist es nöthig, zunächst über die Grösse der unvermeidlichen Beobachtungsfehler, welche den Molecularvolumen anhaften, ein Urtheil zu gewinnen.

Das specifische Gewicht einer Flüssigkeit kann bei gewöhnlichen Temperaturen leicht bis auf ein Tausendstel seines Werthes genau ermittelt werden, und die gleiche Genauigkeit könnte danach auch dem Molecularvolum (dem Quotienten aus dem specifischen Gewicht in das Moleculargewicht, vergl. § 2) bei gewöhnlicher Temperatur zukommen. Auf dem Volum bei den Siedepunkten lasten ausserdem noch die Fehler, mit welchen die Bestimmung der Ausdehnung und der Siedetemperatur selbst behaftet sind. In Wirklichkeit weichen nun aber die Angaben zuverlässiger Beobachter für eine und dieselbe Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur schon häufig um ein Procent und mehr von einander ab. Die Ursache dieser grossen Abweichungen ist zweifellos hauptsächlich in den Verunreinigungen zu suchen, welche je nach der Darstellungsweise der untersuchten Substanzen von verschiedener Art und Menge sein, und welche sowohl das specifische Gewicht als auch den Siedepunkt verändern können. Man muss also, was auch die Ursache sein möge, bei isomeren Verbindungen im Allgemeinen auf Fehler von einem Procent mindestens gefasst sein, und nur, wenn die Molecularvolume

---

[1]) Die wichtigsten Arbeiten über die Molecularvolume flüssiger Verbindungen, aus denen die Zahlenangaben der folgenden Darlegung entnommen wurden, sind: H. Kopp, Ann. Chem. Pharm. **41**, 79; **50**, 71; **64**, 212; **92**, 1; **94**, 257; **95**, 121; **97**, 374; **98**, 367; **100**, 19; **128**, 139; **250**, 1. — H. L. Buff, ibid., Suppl. **4**, 129. — Th. E. Thorpe, Journ. chem. soc. **1880**, 141, 327. — Städel, Ber. d. chem. Gesellsch. **15**, 2559. — R. Schiff, Ann. Chem. Pharm. **220**, 71. — W. Lossen, ibid. **214**, 81; **233**, 316; **243**, 64. — Zander, ibid. **214**, 138; **224**, 56; **225**, 109. — Fr. Weger, ibid. **221**, 61. — R. Gartenmeister, ibid. **233**, 49. — Dobriner, ibid. **243**, 1, 23. — Pinette, ibid. **243**, 32.

[2]) Für den Zweck der Betrachtungen dieses Paragraphen würde es genügen, die specifischen Gewichte unmittelbar zu vergleichen. Denn die Molecularvolume isomerer Verbindungen sind gleich gross, wenn die specifischen Gewichte gleich sind, und die etwaigen Differenzen der Molecularvolume sind procentisch gleich den Differenzen der specifischen Gewichte. Wenn trotzdem nicht die specifischen Gewichte, sondern die abgeleiteten Molecularvolume verglichen werden, so geschieht dies mit Rücksicht auf die Untersuchungen der folgenden Paragraphen, die sich viel einfacher und bequemer gestalten, wenn die Molecularvolume zu Grunde gelegt werden. (Vergl. § 2.)

derselben mehr von einander abweichen, darf der Unterschied als wesentlich angesehen werden. Kleinere Unterschiede sind dann erst zu berücksichtigen, wenn die nähere Untersuchung lehrt, dass sie nicht von Beobachtungsfehlern herrühren.

In der nachfolgenden Tabelle sind nun nach den zuverlässigsten Angaben die Molecularvolume einer grossen Anzahl isomerer Verbindungen für die Siedepunkte und für 0° (oder, wenn die betreffenden Verbindungen bei 0° nicht mehr flüssig sind, für andere gleiche Temperaturen) zusammengestellt. Dabei sind möglichst viele verschiedene Arten der Isomerie berücksichtigt, soweit es das vorhandene Beobachtungsmaterial gestattete.

Substanz	Formel	Siedepunkt Grad C.	Molecularvolum bei 0°	Differenz in Proc.	bei den Siedep.	Diff. i. Pr.
1. Allylalkokol	$CH_2:C_2H_3OH$	96,5	66,5	7,0	74,0	4,2
Aceton[1]	$(CH_3).CO.CH_3$	56,3	71,4		77,2	
2. Octylen	C_8H_{16}	123	152,3	5,9	177,2	7,5
Xylolhydrür	$C_6H_4(CH_3)_2, H_6$	118	143,3		164,8	
3. Cymol	$C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$	175	152,4	6,7	184,5	7,4
Naphtalinhydrür	$C_6H_4:C_4H_4, H_6$	200	142,3		171,2	
4. Anilin	$C_6H_5.NH_2$	184	89,6	7,3	106,4	4,6
Picolin	$C_5H_4N.CH_3$	133	96,7		111,5	
5. Mesitylen	$C_6H_3(CH_3)_3$	164	136,7	—	162,4	—
Aethyltoluol	$C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$	162	136,6	—	161,9	—
Propylbenzol	$C_6H_5(C_3H_7)$	158	136,5		161,8	
6. N-Propylalkohol	$C_3H_7.OH$	97,4	73,4	2,1	81,2	1,9
Isopropylalkohol	$(CH_3)_2.CH.OH$	82,8	75,0		82,8	
7. N-Butylalkohol	$C_4H_9.OH$	117	89,9	—	101,9	—
Isobutylalkohol	$(CH_3)_2CH.CH_2.OH$	108	90,6		102,1	
8. N-Buttersäure	$C_3H_7.CO_2H$	162,5	90,1	—	108,2	—
Isobuttersäure	$(CH_3)_2CH.CO_2H$	154,1	91,2		108,9	
9. N-Heptan	C_7H_{16}	98,4	142,7	1,1	162,6	0,7
Isoheptan	C_7H_{16}	90,3	143,5		162,0	
10. N-Hexan	C_6H_{14}	69	127,3	1,1	140,0	2,5
Diisopropyl	$(CH_3)_2C_2H_4(CH_3)_2$	58	125,9		136,5	
11. Dipropyläther	$(C_3H_7)_2O$	91	133,6	2,6	150,9	0,5
Diisopropyläther	$[(CH_3)_2CH]_2O$	69	137,2		151,6	
12. Dipropylanilin	$C_6H_5N(C_3H_7)_2$	245	191,5	1,1	243,1	3,2
Diispropylanilin	$C_6H_5N[(CH_3)_2CH]_2$	221	189,5		235,4	
13. N-Octan	C_8H_{18}	125,5	158,6	1,1	186,3	0,7
Diisobutyl	$[(CH_3)_2C_2H_5]_2$	108,5	160,3		184,8	
14. N-Butylalkohol	$C_4H_9.OH$	108	95,0[2]	3,1	102,1	—
Trimethylcarbinol	$(CH_3)_3C.OH$	83	98,0[2]		102,4	

[1]) Vergl. auch Propionaldehyd, Nr. 20. — [2]) Bei 50°.

Substanz	Formel	Siedepunkt Grad C.	Molecularvolum bei 0°	Differenz in Proc.	bei den Siedep.	Diff. i. Pr.
15. Bernsteinsäure-Diäthyläther	$CH_2.CO_2C_2H_5$ / $CH_2.CO_2C_2H_5$	—	163,8	2,0	—	—
Isobernsteinsäure-Diäthyläther	$CH_3.CH.CO_2C_2H_5$ / $CO_2C_2H_5$	—	167,0		—	—
16. Diäthylamin	$NH(C_2H_5)_2$	55	100,5	2,8	109,0	2,6
Butylamin	$NH_2(C_4H_9)$	65	97,7		106,2	
17. Aethylidenchlorid	$CH_3.CHCl_2$	59	82,8	6,0	88,9	4,0
Aethylenchlorid	$CH_2Cl.CH_2Cl$	84	77,3		85,3	
18. Propylenbromid	$CH_3.CHBr.CH_2Br$	142	102,6	2,0	118,4	1,1
Trimethylenbromid	$CH_2Br.CH_2.CH_2Br$	165	100,6		117,1	
19. Propylenglycol	$CH_3.CH(OH).CH_2(OH)$	189	71,9	—	85,2	1,4
Trimethylenglycol	$CH_2(OH).CH_2.CH_2(OH)$	214	71,5		84,0	
20. Propionaldehyd	$C_2H_5.CO.H$	49	69,6	2,6	75,4	2,4
Aceton	$CH_3.CO.CH_3$	56	71,4		77,2	
21. Chlortoluol	$C_6H_4Cl(CH_3)$	160	—	—	134,9	—
Benzylchlorid	$C_6H_5.CH_2Cl$	175	—		133,5	
22. Kresol[1])	$C_6H_4(CH_3)(OH)$	206	102,8	—	123,2	—
Benzylalkohol	$C_6H_5.CH_2OH$	203	101,8		122,8	
23. Orthoxylol	$C_6H_4(CH_3)(CH_3)$ (1,2)	141	118,6	—	138,5	—
Metaxylol	$C_6H_4(CH_3)(CH_3)$ (1,3)	138	120,2	—	139,8	—
Paraxylol	$C_6H_4(CH_3)(CH_3)$ (1,4)	138	120,4		140,2	
24. Orthokresol	$C_6H_4(CH_3)(OH)$ (1,2)	191	110,7 [2])	—	121,5	—
Metakresol	$C_6H_4(CH_3)(OH)$ (1,3)	203	111,5 [2])	—	123,2	—
Parakresol	$C_6H_4(CH_3)(OH)$ (1,4)	202	111,6 [2])		123,5	
25. Orthokresoläthyläther	$C_6H_4(CH_3)(OC_2H_5)$ (1,2)	185	140,2	—	170,9	—
Metakresoläthyläther	$C_6H_4(CH_3)(OC_2H_5)$ (1,3)	192	140,6	—	172,0	—
Parakresoläthyläther	$C_6H_4(CH_3)O(C_2H_5)$ (1,4)	190	140,4		172,1	
26. Methylpropyläther	$CH_3.O.C_3H_7$	38,9	98,8	1,5	105,1	1,0
Diäthyläther	$C_2H_5.O.C_2H_5$	34,9	100,3		106,1	
27. Methylheptyläther	$CH_3.O.C_7H_{15}$	149,8	163,1	1,1	194,6	1,4
Dibutyläther	$C_4H_9.O.C_4H_9$	140,9	164,9		197,3	
28. Methylpropyläther	$CH_3.O.C_3H_7$	38,9	98,8	10,0	105,1	3,1
Butylalkohol	$C_4H_9.O.H$	117	89,9		101,9	
29. Methylheptyläther	$CH_3.O.C_7H_{15}$	149,8	163,1	5,0	194,6	2,2
Octylalkohol	$C_8H_{17}.O.H$	195,5	154,9		190,3	
30. Phenolpropyläther	$C_6H_5.O.C_3H_7$	190,5	140,8	—	172,0	—
Kresoläthyläther[3])	$C_6H_4(CH_3).O.C_2H_5$	184,8	140,2		170,9	
31. Phenolmethyläther	$C_6H_5.O.CH_3$	154	106,6	3,4	125,2	1,6
Kresol[4])	$C_6H_4(CH_3).O.H$	206	102,8		123,2	

[1]) Meta-, vergl. die isomeren Kresole. — [2]) Bei 100°. — [3]) Ortho-, vergl. die isomeren Kresoläther. — [4]) Meta-, vergl. die isomeren Kresole.

Substanz	Formel	Siedepunkt Grad C.	Molecularvolum bei 0°	Differenz in Proc.	bei den Siedep.	Diff. i. Pr.
32. Methylacetat	$C_2H_3O_2(CH_3)$	57	76,7	2,0	83,4	1,5
Aethylformiat . . .	$CHO_2(C_2H_5)$	55	78,3		84,7	
33. Methylpropionat . .	$C_3H_5O_2(CH_3)$	79,5	93,6	—	104,6	
Aethylacetat	$C_2H_3O_2(C_2H_5)$	77,5	95,1	—	106,1	—
Propylformiat . . .	$CHO_2(C_3H_7)$	81,0	95,1		106,2	—
34. Methylformiat . . .	$CHO_2(CH_3)$	32,5	59,8	6,6	62,7	1,7
Essigsäure	$C_2H_3O_2.H$	118,0	55,9		63,8	
35. Aethylacetat	$C_2H_3O_2(C_2H_5)$	77,5	95,1	5,3	106,2	1,8
Buttersäure	$C_4H_7O_2.H$	162,5	90,1		108,2	
36. Amylbenzoat	$C_7H_5O_2(C_5H_{11})$	266	191,2		247,7	—
Phenylpropionat des Propyls	$C_9H_9O_2(C_3H_7)$	262	189,1	—	245,9	
37. Aethylbenzoat . . .	$C_7H_5O_2(C_2H_5)$	209	154,4[1]	5,8	174,6	2,4
Phenylpropionsäure .	$C_9H_9O_2.H$	280	145,4[1]		170,4	
38. Allylacetat	$C_2H_3O_2(C_3H_5)$	104	106,6	—	121,4	—
Aethylakrylat . . .	$C_3H_3O_2(C_2H_5)$	98	106,5		121,7	
39. Diäthyloxalat . . .	$C_2O_4(C_2H_5)_2$	186	135,2[2]	3,0	166,4	4,1
Dimethylsuccinat . .	$C_4H_4O_4(CH_3)_2$	195	131,1[2]		159,7	
40. Dipropyloxalat . . .	$C_2O_4(C_3H_7)_2$	213	186,3[1]	2,3	215,4	2,5
Diäthylsuccinat . .	$C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$	215	182,1[1]		209,9	

Ueberblickt man in der vorstehenden Tabelle zunächst allein die Grösse des Unterschiedes der Molecularvolume gleich zusammengesetzter Verbindungen, ohne Rücksicht auf die Art der Isomerie, so erkennt man, dass ungefähr bei der Hälfte der angeführten Beispiele dieser Unterschied 1 Proc. nicht übersteigt; die andere, grössere Hälfte aber zeigt grössere Unterschiede, die häufig 2 Proc. und manchmal bis zu 7 Proc., bei 0° bis zu 10 Proc., betragen. In sehr zahlreichen Fällen also ergiebt sich zweifellos, dass die Molecularvolume isomerer Verbindungen ungleich gross sind.

Die Unterschiede der Molecularvolume sind ferner in sehr vielen der angeführten Beispiele ungefähr ebenso gross bei den Siedepunkten wie bei gleichen Temperaturen, sei es, dass sie bei jeder Art der Vergleichung klein bleiben (vergl. z. B. in der Tabelle Nr. 5, 7, 22, 24, 29, 32, 35, 37), sei es, dass sie einen erheblicheren Betrag erreichen (vergl. z. B. Nr. 6, 15, 19, 26, 31, 39).

In anderen zahlreichen Fällen aber, wo bei 0° eine grössere Verschiedenheit besteht, erscheint dieselbe zweifellos bei den Siedepunkten geringer, und zwar wird die Annäherung nicht etwa durch die Erwärmung an sich hervorgebracht, sondern nachweislich durch die Erwärmung auf die ungleich hohen Siedepunkte.

[1]) Bei 100°. — [2]) Bei 20°.

Durch Erwärmen auf gleiche höhere Temperaturen vergrössern sich nämlich in der Regel diejenigen Unterschiede der Molecularvolume, welche bei 0⁰ schon bestehen, indem diejenige Verbindung sich gewöhnlich stärker ausdehnt, welche bei 0⁰ grösseres Volum besitzt. Eine Annäherung der Molecularvolume kann daher nur zu Stande kommen, wenn die Verbindung mit kleinerem Volum entsprechend höher siedet. Dieser Bedingung wird durch die Siedepunkte isomerer Verbindungen in der Regel, jedoch nicht ausnahmslos, genügt.

Der normale Propyläther (Nr. 11 der Tabelle) besitzt bei 0⁰ um 2,6 Proc. kleineres Molecularvolum, als der Isopropyläther, und diese Differenz steigt beim Erwärmen bis 60⁰ auf 3,3 Proc. Nun siedet aber der normale Aether bei 91⁰ und der Isopropyläther bei 69⁰; bis die Siedepunkte erreicht sind, wird daher der erste stärker ausgedehnt, und bei den Siedepunkten haben in Folge dessen beide fast genau gleiches Molecularvolum.

Solche vollständige Ausgleichung, wie in diesem Beispiele, zeigt sich indessen in der Regel nicht. Häufiger erscheinen die Differenzen der Molecularvolume zwar bei den Siedepunkten geringer als bei 0⁰, aber sie sind nicht verschwunden, und zuweilen bleiben sogar sehr erhebliche Unterschiede bestehen. Ein auffälliges Beispiel dieser Art bietet der Butylalkohol (Nr. 28), dessen Molecularvolum bei 0⁰ um 10 Proc. kleiner ist, als dasjenige des gleich zusammengesetzten Methylpropyläthers. Bei höheren gleichen Temperaturen würde diese Differenz noch mehr betragen. Da aber der Butylalkohol bei 117⁰ siedet, d. i. um 68⁰ höher als der isomere Aether, so erscheint jene Differenz bei den Siedepunkten bedeutend vermindert; sie beträgt indessen immer noch 3,1 Proc. Aehnlich verhalten sich die in der Tabelle unter Nr. 1, 4, 6, 16, 28, 36 verglichenen isomeren Verbindungen. In allen diesen Beispielen ist der Unterschied der Molecularvolume bei 0⁰ schon beträchtlich und bei gleichen höheren Temperaturen noch grösser; bei den Siedepunkten dagegen ist er kleiner als bei 0⁰, aber immerhin noch weit grösser als die möglichen Beobachtungsfehler.

In wieder anderen Fällen ist die Differenz der Siedepunkte merklich grösser, als zur Ausgleichung der Molecularvolume nöthig wäre; die letzteren weichen daher bei den Siedepunkten in entgegengesetztem Sinne von einander ab, als bei gleichen Temperaturen. So verhält sich anscheinend z. B. das normale Oktan, verglichen mit dem Diisobutyl (Nr. 13). Regelmässiger und deutlicher findet man dieselbe Erscheinung bei den Fettsäuren und den gleich zusammengesetzten Fettsäureestern. Die Ester haben bei 0⁰ stets grösseres Molecularvolum, sie sieden aber um ca. 85⁰ niedriger als die isomeren Säuren; daher wird bei den Siedepunkten regelmässig das Molecularvolum der Säure grösser. Als Beispiele findet man in der obigen Tabelle Essigsäure und Buttersäure neben gleich zusammengesetzten Estern aufgeführt (Nr. 34, 35); andere werden weiter unten erwähnt (s. S. 392).

In noch anderen Fällen reicht dagegen die Siedepunktsdifferenz nicht hin, um auch nur die Folge der ungleichen Ausdehnung bis in die Nähe der Siedetemperaturen zu compensiren. Die Molecularvolume gehen daher bei den Siedepunkten weiter aus einander als bei Null Grad. Das Molecularvolum des Oxalsäureäthyläthers z. B. ist bei 20⁰

um 3,0 Proc. grösser, als dasjenige des isomeren Bernsteinsäuremethyläthers (Nr. 39), und diese Differenz wächst bis 180° auf 5 Proc.; da nun der Bernsteinsäureäther nur um 9° höher siedet als der Oxaläther (195 resp. 186°), so bleibt auch bei den Siedepunkten noch eine Differenz von 4,1 Proc., d. i. mehr als bei 0°. — Aehnliche Verhältnisse scheinen auch bei Cymol und Naphtalinhydrür (Nr. 3) vorzuliegen.

Endlich aber sind auch Beispiele bekannt, wo grösseres Molecularvolum mit höherem Siedepunkt zusammentrifft, so dass der Unterschied der Molecularvolume nothwendig vergrössert werden muss, wenn dieselben bei den Siedepunkten verglichen werden. So z. B. bei dem normalen Hexan verglichen mit Diisopropyl (Nr. 10). Das Molecularvolum des ersteren ist bei 0° um 1,1 Proc. grösser und diese Differenz ändert sich wenig bei höheren gleichen Temperaturen, da die Ausdehnung der beiden Isomeren nahe gleich ist. Der Siedepunkt des Hexans (69°) liegt aber um 11° höher als derjenige des Diisopropyls (58°). In Folge dessen steigt die Differenz der Molecularvolume bei den Siedepunkten auf 2,5 Proc. — Ganz ebenso verhalten sich Propylanilin verglichen mit Diisopropylanilin (Nr. 12), und Octylen verglichen mit Xylolhydrür (Nr. 2).

Die betrachteten Thatsachen beweisen unzweifelhaft, dass in vielen Fällen die Molecularvolume isomerer Verbindungen ungleich gross sind, und zwar sowohl bei gleichen Temperaturen als auch bei den Siedepunkten. Die Unterschiede sind im Allgemeinen bei 0° kleiner als bei höheren gleichen Temperaturen. In der Regel sieden aber diejenigen Isomeren bei höherer Temperatur, welche bei 0° kleineres Volum haben; daher erscheinen bei den Siedepunkten die Differenzen der Molecularvolume häufig kleiner als bei 0°. Doch verschwinden dieselben im Allgemeinen nicht. Man trifft im Gegentheil mehrfach Beispiele, wo die Molecularvolume bei den Siedepunkten mehr auseinander gehen, oder in entgegengesetztem Sinne, als bei 0°. Die Vergleichung isomerer Verbindungen bei ihren Siedepunkten zeigt also keine einfacheren Volumbeziehungen, als die bei gleichen Temperaturen.

Was nun ferner die Art der Isomerie betrifft, so kann man aus der Tabelle (S. 380 f.) zunächst entnehmen, dass ungleiche Bindung der Atome stets beträchtliche Verschiedenheit der Raumerfüllung hervorbringt. Am frühesten hat man erkannt, dass die Bindungsart des Sauerstoffes von Einfluss auf das Molecularvolum sei (Kopp). Dieser Einfluss wird weiter unten eingehender (§ 15) besprochen werden. In der Tabelle ist als Beispiel Allylalkohol verglichen mit Aceton (Nr. 1) angeführt. Durch den Uebergang eines Hydroxylsauerstoffes (–C–O–H) in Carbonylsauerstoff (–C=O), und durch die gleichzeitige Umwandlung einer Doppelbindung des Kohlenstoffes in eine einfache wird hier das Molecularvolum um 7 Proc. bei 0°, und um 4,2 Proc. bei den Siedepunkten vergrössert.

Bemerkenswerth ist ferner der bedeutende Unterschied zwischen Anilin und Picolin (Nr. 4), der im Wesentlichen auf ungleicher Bindung eines Stickstoffatoms beruht; dasselbe ist in dem Anilin als — NH_2 an den Benzolring gekettet, in dem Picolin aber selbst ein Glied eines Atomringes. Das Molecularvolum des Picolins ist bei 0° um

7,3 Proc., und bei den Siedepunkten um 4,6 Proc. grösser als dasjenige des Anilins. — Das Picolin kann als tertiäres Amin aufgefasst werden, während das Anilin ein primäres Amin ist. Es erscheint in diesem Zusammenhange bemerkenswerth, dass auch das secundäre Diäthylamin grösseres Molecularvolum besitzt, als das isomere, primäre Butylamin (Nr. 16).

Zu den grössten Unterschieden endlich gehören diejenigen bei isomeren Verbindungen, welche einerseits offene, andererseits ringförmige Atomketten enthalten. Beispiele sind Octylen, verglichen mit Xylolhydrür (Nr. 2; Differenz 5,9 bei 0°, und 7,5 bei den Siedepunkten) und Cymol, verglichen mit Naphtalinhydrür (Nr. 3; Differenz 6,7 bei 0°, und 7,4 bei den Siedepunkten). Auch auf diese Erscheinung wird unten (§. 14) noch näher einzugehen sein.

	Norm.	Iso-	Diff.	Norm.	Iso-	Diff.
	bei 0°			bei den Siedepunkten		
Propylalkohol	73,2	75,0	1,8	81,3	82,8	1,5
Propylchlorid	85,9	88,8	2,9	91,4	93,6	2,2
Propylbromid	88,9	91,8	2,9	97,2	99,2	2,0
Propyljodid	95,0	97,3	2,3	106,9	108,4	1,5
Buttersäure	90,0	91,2	1,2	108,2	108,9	0,7
Aethylbutyrat	127,5	130,0	2,5	149,6	151,6	2,0
Butylalkohol	89,7	90,6	1,9	101,9	102,1	0,2
Butylchlorid	101,7	103,1	1,4	112,7	114,3	1,6
Butylbromid	104,7	105,5	0,8	117,6	119,4	1,8
Butyljodid	111,4	112,3	0,9	128,2	128,3	0,1
Amylalkohol	106,0	106,4	0,4	123,4	123,3	— 0,1
Amylchlorid	117,9	118,9	1,0	135,3	134,4	— 0,9
Amyljodid	127,9	129,5	1,6	150,4	151,1	0,7
Heptan	142,7	143,5	0,8	162,6	162,0	— 0,6
Dipropyläther	133,6	137,2	3,6	150,9	151,6	0,8
Dipropyloxalat	167,2	169,0	1,8	—	—	—
Dipropylsuccinat . . .	197,8	199,7	1,9	—	—	—
Dipropyl	127,3	125,9	— 1,4	140,0	136,5	— 3,5
Dibutyl	158,6	160,3	1,7	186,3	184,8	— 1,5
Dipropylanilin	191,5	189,5	— 2,0	243,1	235,4	— 7,7

Die Verzweigung der Kohlenstoffatomketten bewirkt im Allgemeinen nur geringe Verschiedenheit der Molecularvolume. — Gleich gross erscheinen z. B. die Molecularvolume von Propylbenzol mit einer Seitenkette an dem Benzolkern, von Aethyltoluol mit zwei, und von Mesitylen mit drei Seitenketten (Nr. 5). Zwischen den normalen und den Iso-Verbindungen der Fettreihe [welche die Atomgruppe $CH_2 . CH_2 . CH_3$ resp. $CH(CH_3)_2$ enthalten] zeigen sich in den meisten Fällen kleine, aber deutliche Unterschiede. Es kann darüber namentlich bezüglich einiger Propylverbindungen, die mit besonderer Sorgfalt untersucht und verglichen worden sind (Zander), kein Zweifel bestehen. Aus der oben stehenden Zusammenstellung aller Beispiele, für welche hinlänglich sichere Angaben bekannt sind, kann man ersehen, dass in der grössten Mehrzahl der Fälle die Iso-Verbindungen

grösseres Molecularvolum haben als die normalen (mit unverzweigter Kette der Kohlenstoffatome). Der Unterschied ist indessen nicht constant; er scheint mit grösserem Kohlenstoffgehalte kleiner zu werden und fällt alsdann meistens in die Grenzen der Beobachtungsfehler. — Zwischen dem Diisopropyläther und dem normalen Dipropyläther beträgt der Unterschied zweimal so viel als zwischen den beiden Propylalkoholen. Aber es scheint nicht als Regel zu gelten, dass diejenigen Verbindungen, welche zweimal die Atomgruppe $CH(CH_3)_2$ enthalten, stets um den doppelten Betrag von den normalen abweichen. Man vergleiche z. B. Dipropyloxalat und Dipropylsuccinat. — Zwischen Dipropyl und Diisopropyl, und ebenso zwischen den beiden Dipropylanilinen, bestehen bedeutende Differenzen im entgegengesetzten Sinne; die normalen Verbindungen haben grösseres Volum. Diese Abweichung von der Regel hängt vermuthlich damit zusammen, dass die genannten Verbindungen nicht, wie fast alle anderen in der Tabelle verglichenen, negative Bestandtheile (Sauerstoff, Halogen, oder Carboxyl) neben Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten (vergl. § 13). — Die Vergleichung bei 0^0 ergiebt wesentlich dasselbe Resultat wie bei den Siedepunkten.

Es möge noch erwähnt sein, dass bei den Siedepunkten das Molecularvolum des tertiären Trimethylcarbinols nicht merklich verschieden ist von dem des normalen Butylalkohols; bei 0^0 ist der Unterschied bedeutender (Nr. 14).

Endlich sei auf die Diäthyläther der Bernsteinsäure und der Methylmalonsäure (Isobernsteinsäure, Nr. 15) hingewiesen, die sich auch durch ungleiche Verkettung der Kohlenstoffatome unterscheiden. Die Molecularvolume sind bei 0^0 deutlich verschieden; für die Siedepunkte liegen keine Bestimmungen vor (vergl. § 13).

Die relative Stellung der Molecularbestandtheile übt gleichfalls in der Regel nur geringen Einfluss auf das Volum aus; aber auch hier kann an nicht wenigen zuverlässigen Beobachtungen bewiesen werden, dass Verschiedenheiten wirklich bestehen, und in einzelnen Fällen sind sogar sehr beträchtliche Unterschiede gefunden worden.

Auffallend grossen Differenzen der Molecularvolume begegnet man sogleich bei dem einfachsten Falle von Stellungsisomerie, bei den Halogenderivaten des Aethans (Städel, Thorpe). In die obige Tabelle sind die Chloride des Aethylens und Aethylidens aufgenommen; die Molecularvolume derselben differiren bei 0^0 um 6,0 und bei den Siedepunkten um 4,0 Proc. Solche grosse Unterschiede, die zum Theil grösser sind, als z. B. zwischen Allylalkohol und Aceton, wo doch die Isomerie auf ungleicher Bindung beruht, wiederholen sich in allen ähnlichen Fällen, wie die nebenstehende Zusammenstellung lehrt.

Diese Differenzen stehen offenbar in regelmässiger Beziehung zur Constitution. Diejenigen unter den gleich zusammengesetetzten Verbindungen, in deren Molecül die Halogenatome möglichst gleichmässig (symmetrisch) auf die beiden Kohlenstoffatome des Aethans vertheilt sind (und welche zugleich regelmässig höher sieden, vergl. zweite Abtheilung, § 634), haben auch regelmässig kleineres Molecularvolum, und zwar sowohl bei 0^0 als auch bei den Siedepunkten.

Formel	Siedep.	Molecularvolum			
		bei 0^0	Differenz in Proc.	b. d. Siedep.	Differenz in Proc.
$CH_3—CHCl_2$ . . .	58	82,2	6,0	88,2	3,3
$CH_2Cl—CH_2Cl$ . .	84	77,3		85,3	
$CH_3—CCl_3$	74	97,5	7,7	108,0	4,6
$CH_2Cl—CHCl_2$ . .	114	90,0		102,7	
$CH_2Cl—CCl_3$ . .	130	105,9	2,6	121,5	1,9
$CHCl_2—CHCl_2$ . .	147	103,1		119,2	
$CH_3—CHBrCl$ . .	83	87,9	10,1	96,4	8,7
$CH_2Cl—CH_2Br$.	107	78,8		88,0	

Die Raumerfüllung hängt indessen bemerkenswerther Weise nicht allein von der relativen Stellung der Substituenten ab, sondern auch von der chemischen Natur der letzteren. Denn der Unterschied zwischen den beiden isomeren Dichlorderivaten: CH_3-CHCl_2 und CH_2Cl-CH_2Cl, und den beiden Chlorobromiden: $CH_3-CHClBr$ und CH_2Cl-CH_2Br ist ungleich gross, trotzdem die Verschiedenheit der Constitution gleich erscheint. Auch steht das Molecularvolum des Chlorobromids nicht in der Mitte zwischen den Molecularvolumen des Dichlorids und Dibromids mit analoger Constitution:

	Mol.-Vol.	Diff.	Mol.-Vol.	Diff.
	bei 0^0		bei den Siedep.	
$CH_2Cl—CH_2Cl$	77,3	1,5	85,3	2,7
$CH_2Cl—CH_2Br$	78,8	6,1	88,0	8,5
$CH_2Br—CH_2Br$	84,9		97,5	

Stellt man die Molecularvolume aller Chloräthane, so weit sie bekannt sind, in etwas anderer Weise zusammen, so ergiebt sich noch deutlicher, worauf die Volumverschiedenheit der Isomeren im Grunde beruht. Denkt man sich nämlich die drei Wasserstoffatome an einem und demselben Kohlenstoffatom der Reihe nach durch Chlor ersetzt, während das zweite Kohlenstoffatom mit den gleichen Bestandtheilen (H oder Cl) ungeändert verbunden bleibt, so bemerkt man, dass die Molecularvolume durch den Eintritt der drei Chloratome um ungleiche Beträge erhöht werden, und zwar jedesmal durch das erste Cl um 7 bis 8 bei 0^0, oder um ca. 14 bei den Siedepunkten, durch das zweite Cl um 12 bis 13 bei 0^0, oder um ca. 17 bei den Siedepunkten, durch das dritte Cl um 15 bis 16 bei 0^0, oder um ca. 19 bei den Siedepunkten, wobei es gleichgültig erscheint, ob an dem zweiten Kohlenstoffatom der Wasserstoff ganz oder theilweise oder gar nicht durch Chlor ersetzt ist:

Formel	Mol.-Vol.	Diff.	Mol.-Vol.	Diff.
	bei 0^0		bei den Siedep.	
$CH_3 . CH_2Cl$	69,8		71,1	
$CH_3 . CHCl_2$	82,2	12,4	88,2	17,1
$CH_3 . CCl_3$	97,5	15,3	108,0	19,8
$CH_2Cl . CH_3$	69,8		71,1	
$CH_2Cl . CH_2Cl$	77,3	7,5	85,3	14,2
$CH_2Cl . CHCl_2$	90,0	12,7	102,7	17,4
$CH_2Cl . CCl_3$	105,9	15,9	121,5	18,8
$CHCl_2 . CH_3$	82,2		88,2	
$CHCl_2 . CH_2Cl$	90,0	7,8	102,7	14,5
$CHCl_2 . CHCl_2$	103,1	13,1	119,2	16,5
$CHCl_2 . CCl_3$	118,2	15,1	138,1	18,9
$CCl_3 . CH_3$	97,5		108,0	
$CCl_3 . CH_2Cl$	105,9	8,4	121,5	13,5
$CCl_3 . CHCl_2$	118,2	12,3	138,1	16,6

Es scheint von Interesse, noch hinzuzufügen, dass die Volumdifferenzen der Chlorderivate des Methans mit zwei, drei und vier Cl unter einander ungefähr gleich sind, und zwar so gross, wie die Differenz für das dritte Cl in den Aethanchloriden. Die Veränderlichkeit der Volumdifferenzen bei den Aethanderivaten scheinen demnach durch die Gegenwart des zweiten CH_3 bedingt zu sein.

Formel	Mol.-Vol.	Diff.	Mol.-Vol.	Diff.
	bei 0^0		bei den Siedep.	
CH_2Cl_2	61,5		65,1	
$CHCl_3$	78,0	16,5	84,5	19,4
CCl_4	94,1	16,1	103,7	19,2

An den stellungsisomeren Derivaten des Propans und höherer Kohlenwasserstoffe, welche die Substituenten an verschiedenen Kohlenstoffatomen gebunden enthalten, sind keine grossen, regelmässigen Unterschiede des Molecularvolums mehr beobachtet. Propylenbromid und Trimethylenbromid differiren zwar in demselben Sinne, wie Aethylen- und Aethylidenchlorid, jedoch um viel geringeren Betrag (Nr. 18). Ebenso scheinen sich auch zwei Butylenbromide zu verhalten, von welchen das eine symmetrisch, das andere unsymmetrisch construirt ist. — Die Molecularvolume von Propylenglycol und Trimethylenglycol sind merklich gleich gross (Nr. 19); die relative Stellung der beiden Hydroxyle gegen einander übt keinen erkennbaren Einfluss aus. — Aceton, mit einem Carbonylsauerstoff an dem mittleren Kohlenstoffatom, hat etwas grösseres Molecularvolum als Propionaldehyd, in welchem der Carbonylwasserstoff an ein Endkohlenstoffatom gebunden ist (Nr. 20). — Es wäre sehr wünschenswerth

und interessant, an den Derivaten höherer Kohlenwasserstoffe den Einfluss der relativen Stellung verschiedenartiger Substituenten auf das Molecularvolum noch weiter verfolgen zu können. Leider fehlt es dazu an geeigneten, zuverlässigen Beobachtungen.

In der aromatischen Reihe macht sich die Verschiedenheit der relativen Stellung in der Raumerfüllung allgemein wenig bemerklich. — Die Molecularvolume von Chlortoluol und Benzylchlorid (Nr. 21), oder von Kresol und Benzylalkohol (Nr. 22) sind gleich gross gefunden worden; die Stellung des Chlors oder des Hydroxyls in dem Benzolkern oder in der Seitenkette bewirkt also keinen Unterschied. — Aber auch die relative Stellung der Substituenten an dem Benzolkerne selbst übt nur geringen Einfluss aus. Die drei isomeren Xylole (Nr. 23), die drei Kresole (Nr. 24) und ebenso deren Aethyläther (Nr. 25) haben fast gleiches Molecularvolum. Dies gilt namentlich für die Meta- und Paraderivate. Das Volum der Orthoverbindungen scheint in der Regel etwas kleiner zu sein.

Durch verschiedene Stellung der Bestandtheile gegen einander, bei gleichartiger Verkettung und Bindung, unterscheiden sich auch die zahlreichen Isomeren unter den Aethern und Estern. Alle diese Verbindungen bestehen aus zwei durch ein Sauerstoffatom zusammengehaltenen Radicalen, auf welche die vorhandenen Kohlenstoffatome in verschiedener Weise vertheilt sind. Man hat lange angenommen, dass gerade diese Art der Isomerie keinen Einfluss auf die Raumerfüllung ausübe, und dass auch die Alkohole und Säuren selbst, welche auf einer Seite des Sauerstoffatoms nur ein Wasserstoffatom, keinen Kohlenstoff, enthalten, dasselbe Molecularvolum hätten, wie die gleich zusammengesetzten Aether und Ester. Neuere ausgedehnte Untersuchungen haben jedoch ausser Zweifel gestellt, dass gewisse Verschiedenheiten bestehen, die zwar im Allgemeinen nicht gross sind, die sich aber mit solcher Regelmässigkeit wiederholen, dass sie nicht zufälligen Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden können (Elsässer, Schiff, Gartenmeister, Dobriner).

Die isomeren Alkyläther unter einander haben stets nahe gleiches Molecularvolum, wie als Beispiele Methylpropyläther und Diäthyläther (Nr. 26), oder Methylheptyläther und Dibutyläther (Nr. 27) zeigen können. Doch scheint regelmässig das Volum derjenigen Aether, welche zweimal dasselbe Alkoholradical enthalten, etwas grösser zu sein. Zugleich sieden dieselben Aether regelmässig etwas niedriger, als diejenigen mit verschiedenen Alkylen. Auf eine analoge Regelmässigkeit wird bei den Estern der Fettsäuren noch näher eingegangen werden.

Das Molecularvolum der Alkohole ist dagegen stets bedeutend kleiner, als das der gleich zusammengesetzten Alkyläther. In der Tabelle auf S. 381 f. findet man Butylalkohol mit Methylpropyläther (Nr. 28) und Octylalkohol mit Methylheptyläther (Nr. 29) verglichen. Die vorhandenen Beobachtungen (Dobriner) gestatten aber, jeden der homologen Alkohole von C_3H_8O bis $C_8H_{18}O$ mit einem oder zwei gleich zusammengesetzten Aethern zu vergleichen. Die folgende Zusammenstellung gewährt einen Ueberblick über die Resultate:

Empirische Formel	Molecularvolume			
	bei 0⁰		bei den Siedep.	
	Alkohole	Aether	Alkohole	Aether
C_3H_8O	73,2	82,6	81,3	84,0
$C_4H_{10}O$	89,7	98,8—100,3	101,8	105,1—106,2
$C_5H_{12}O$	106,0	115,0—116,4	123,4	127,2—127,8
$C_6H_{14}O$	122,3	132,5—133,4	146,0	150,1—150,9
$C_7H_{16}O$	138,8	148,9	167,9	174,4
$C_8H_{18}O$	154,9	163,1—164,9	190,3	194,6—197,3

Man sieht, dass die Molecularvolume in jedem Falle für die Aether bedeutend grösser gefunden worden sind, als für die isomeren Alkohole. Die Differenzen sind namentlich bei 0⁰ sehr beträchtlich und ihrem absoluten Betrage nach annähernd constant (zwischen 9 und 11 Einheiten); sie erreichen aber auch bei den Siedepunkten regelmässig 2 bis 3 Proc.

Aehnliche Verhältnisse finden sich wiederholt bei den Phenoläthern verglichen mit den Phenolen. Die Molecularvolume von Phenolpropyläther und Kresoläthyläther z. B. sind kaum verschieden (Nr. 30); dagegen ist das Molecularvolum des Kresols bei 0⁰ um 3,4 Proc. und bei den Siedepunkten noch um 1,6 Proc. kleiner, als dasjenige des gleich zusammengesetzten Phenolmethyläthers (Nr. 31).

In grösster Vollständigkeit können die entsprechenden Volumverhältnisse an den Aethern der Fettsäuren, den sogenannten Estern, verfolgt werden. Es liegen zuverlässige und übereinstimmende Bestimmungen des Molecularvolums für fast alle Ester vor, welche die Fettsäuren von der Ameisensäure bis zur Octylsäure mit den Alkylen von CH_3 bis C_8H_{17} bilden können. Die Resultate sollen hier in vollständiger Ueber-

Empirische Formel	Molecularvolume der Fettsäureester bei 0⁰							
	Methyl	Aethyl	Propyl	Butyl	Amyl	Hexyl	Heptyl	Octyl
$C_2H_4O_2$	59,9	—	—	—	—	—	—	—
$C_3H_6O_2$	76,7	78,2	—	—	—	—	—	—
$C_4H_8O_2$	96,3	95,1	95,1	—	—	—	—	—
$C_5H_{10}O_2$	110,9	111,9	112,2	112,0	—	—	—	—
$C_6H_{12}O_2$	127,5	128,8	128,6	128,7	128,7	—	—	—
$C_7H_{14}O_2$	143,8	145,4	145,6	145,2	145,3	144,8	—	—
$C_8H_{16}O_2$	160,3	162,0	162,0	162,2	—	161,8	161,1	—
$C_9H_{18}O_2$	176,7	178,2	178,6	178,6	178,9	—	177,7	176,9
$C_{10}H_{20}O_2$	192,9	194,5	194,9	194,9	195,2	194,9	194,4	194,3
$C_{11}H_{22}O_2$	—	—	211,2	211,2	—	211,4	210,7	210,5
$C_{12}H_{24}O_2$	—	—	—	227,3	—	—	227,6	227,3
$C_{13}H_{26}O_2$	—	—	—	—	—	—	244,0	243,6
$C_{14}H_{28}O_2$	—	—	—	—	—	—	260,2	260,6
$C_{15}H_{30}O_2$	—	—	—	—	—	—	276,4	276,3
$C_{16}H_{32}O_2$	—	—	—	—	—	—	—	292,4

Empirische Formel	Molecularvolume der Fettsäureester bei den Siedep.							
	Methyl	Aethyl	Propyl	Butyl	Amyl	Hexyl	Heptyl	Octyl
$C_2H_4O_2$	62,7	—	—	—	—	—	—	—
$C_3H_6O_2$	83,2	84,6	—	—	—	—	—	—
$C_4H_8O_2$	104,6	106,1	106,2	—	—	—	—	—
$C_5H_{10}O_2$	126,7	127,7	128,4	127,6	—	—	—	—
$C_6H_{12}O_2$	149,1	150,5	149,9	150,6	150,5	—	—	—
$C_7H_{14}O_2$	172,2	174,5	174,0	173,2	173,8	173,3	—	—
$C_8H_{16}O_2$	196,2	197,7	197,8	197,8	—	197,7	196,7	—
$C_9H_{18}O_2$	220,1	221,9	222,2	222,1	222,3	—	221,0	220,3
$C_{10}H_{20}O_2$	246,0	245,9	246,5	246,0	245,8	246,4	247,1	245,8
$C_{11}H_{22}O_2$	—	—	270,3	271,3	—	272,0	270,2	270,5
$C_{12}H_{24}O_2$	—	—	—	295,9	—	—	297,4	295,6
$C_{13}H_{26}O_2$	—	—	—	—	—	—	323,9	322,6
$C_{14}H_{28}O_2$	—	—	—	—	—	—	350,2	349,6
$C_{15}H_{30}O_2$	—	—	—	—	—	—	377,0	376,2
$C_{16}H_{32}O_2$	—	—	—	—	—	—	—	404,3

sicht zusammen gestellt werden (nach Gartenmeister), da im Folgenden noch bei anderen Gelegenheiten mehrfach darauf Bezug zu nehmen sein wird. Die erste der beiden vorstehenden Tabellen gilt für 0°, die zweite für die Siedepunkte. In jeder Horizontalreihe sind diejenigen isomeren Ester zusammengestellt, deren empirische Zusammensetzung durch die voranstehende Formel angegeben wird. Jede Verticalspalte enthält die Molecularvolume der Ester mit gleichem Alkoholradical, dessen Name in der Ueberschrift genannt ist.

Die Volumverhältnisse der Fettsäureester erscheinen nach diesen Tabellen völlig analog bei 0° und bei den Siedepunkten. Man bemerkt, dass die Methylester stets kleineres Volum haben als alle übrigen. Darauf folgen die gleich zusammengesetzten Ameisensäureester; der Unterschied zwischen beiden scheint beim Aufsteigen in den homologen Reihen stetig kleiner zu werden.

Empirische Formel	Differenzen der Molecularvolume von Methylestern gegen die isomeren Ameisensäureester	
	bei 0°	bei den Siedep.
$C_3H_6O_2$	1,6	1,4
$C_4H_8O_2$	1,5	1,8
$C_5H_{10}O_2$	1,1	1,0
$C_6H_{12}O_2$	1,1	1,4
$C_7H_{14}O_2$	1,1	1,1
$C_8H_{16}O_2$	0,8	0,5
$C_9H_{18}O_2$	0,2	0,2

Die übrigen gleich zusammengesetzten Ester besitzen alle sehr nahe gleiches Volum, welches durchschnittlich noch etwas grösser erscheint, als

dasjenige des betreffenden Ameisensäureesters. Es haben also, ähnlich wie bei den Chlorderivaten des Aethans und bei den Alkyläthern, diejenigen Ester das kleinste Volum, in deren Molecül die Bestandtheile am wenigsten symmetrisch vertheilt sind. (Zugleich haben diese unsymmetrischen Verbindungen jedesmal höheren Siedepunkt, als die mehr symmetrischen; vergl. in der Tabelle S. 380 f. die isomeren Ester $C_4H_8O_2$, Nr. 33.)

Die Regelmässigkeit, mit welcher die besprochenen Differenzen auftreten, beweist, dass dieselben nicht von zufälligen Beobachtungsfehlern herrühren können. Man darf daraus mit Sicherheit schliessen, dass die Molecularvolume der isomeren Fettsäureester nicht genau gleich gross sind, sondern sich mit der relativen Stellung der Bestandtheile regelmässig, wenn auch nur um geringen Betrag, ändern.

Das Molecularvolum der Fettsäureester ist ferner im Allgemeinen verschieden von dem der gleich zusammengesetzten Fettsäuren. Der Sinn des Unterschiedes hängt aber in diesem Falle von der Vergleichstemperatur ab, wie oben, S. 383, bereits bemerkt wurde. Bei 0° ist das Volum der Säuren durchgehends um einen nahezu constanten Betrag kleiner, als das Volum der Methylester. Bei den Siedepunkten dagegen ist das Volum der Säuren grösser, weil diese viel höher sieden als die Ester. Die folgende Zusammenstellung gewährt einen Ueberblick über die fraglichen Unterschiede.

Empirische Formel	Molecularvolume					
	bei 0°			bei den Siedep.		
	Säuren	Methylester	Diff.	Säuren	Methylester	Diff.
$C_2H_4O_2$	56,0	59,9	— 3,9	63,8	62,7	+ 1,1
$C_3H_6O_2$	72,7	76,7	— 4,0	85,7	83,2	+ 2,5
$C_4H_8O_2$	90,1	93,6	— 3,5	108,2	104,6	+ 3,6
$C_5H_{10}O_2$	106,6	110,9	— 4,3	129,9	126,7	+ 3,2
$C_6H_{12}O_2$	122,8	127,5	— 4,7	152,6	149,1	+ 3,5
$C_7H_{14}O_2$	139,2	143,8	— 4,6	174,2	172,2	+ 2,0
$C_8H_{16}O_2$	155,2	160,3	— 5,1	197,6	196,2	+ 1,4

Die übrigen isomeren Ester müssen sich nach dem oben Gesagten bei 0° noch weiter von den Säuren entfernen. Bei den Siedepunkten dagegen werden die Unterschiede für die symmetrischen Ester kleiner, so dass das Volum derselben mit dem der Säuren merklich zusammenfällt.

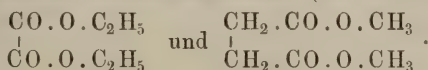
Die Fettsäuren und ihre Ester bieten ferner auch Gelegenheit, die Frage zu prüfen, ob die Volumverhältnisse isomerer Verbindungen, welche sich bei den Siedepunkten unter Atmosphärendruck zeigen, bei anderen Temperaturen gleicher Dampfspannung wieder gefunden werden (vergl. oben §. 9). Es ist z. B. die Dampfspannung der Essigsäure, der Buttersäure und der gleich zusammengesetzten Ester gemesssen worden; man kann daher berechnen, wie gross die Molecularvolume dieser Verbindungen sein würden bei Temperaturen, bei welchen die Dampfspannung

60, 160, 360, 560, 760 oder 1260 mm beträgt. Die folgende Tabelle enthält das Resultat dieser Berechnung (nach Bartoli):

Dampfspannung	Molecularvolume bei Temperaturen gleicher Dampfspannung					
	Essigsäure	Methylformiat	Buttersäure	Methylpropionat	Aethylacetat	Propylformiat
60 mm	58,6	57,9	98,1	94,5	97,1	97,6
160 „	60,3	59,2	101,6	97,3	99,8	100,1
360 „	62,0	61,0	104,9	100,5	102,6	102,9
560 „	63,0	61,9	106,8	102,8	104,6	104,8
760 „	63,8	62,7	108,2	104,6	106,1	106,2
1260 „	65,3	64,2	110,8	—	109,2	—

Man sieht, dass sich bei Temperaturen gleicher Dampfspannung jedesmal ungefähr dieselben Volumverhältnisse ergeben, wie bei den gewöhnlichen Siedetemperaturen. Die Unterschiede der Molecularvolume von Essigsäure und Methylformiat, oder von Buttersäure und Methylpropionat bleiben merklich gleich gross, und die Molecularvolume von Aethylacetat und Propylformiat sind stets unter einander nahe gleich, in der Mitte liegend zwischen Buttersäure und Methylpropionat. Der willkürlich gewählte Druck, welcher die Siedetemperatur bestimmt, hat also nach diesen Beispielen in den Grenzen von 60 bis 1260 mm keinen erkennbaren Einfluss auf die in Rede stehenden Volumverhältnisse.

Ueber die Volumverhältnisse der Ester anderer Säuren sind hier anschliessend noch einige Beobachtungen zu erwähnen. Die Phenylpropionsäure, $C_6H_5 . C_2H_4 . CO . O . H$, besitzt merklich kleineres Volum, als der gleich zusammengesetzte Aethylester der Benzoësäure, $C_6H_5 . CO . O . C_2H_5$ (Nr. 37 der Tabelle, S. 382). Dagegen unterscheiden sich die Molecularvolume des Amylbenzoats und des Propylesters der Phenylpropionsäure kaum von einander (Nr. 36). Dies entspricht genau dem Verhältnisse der Fettsäuren und ihrer Ester. — Ferner hat der Aethylester der Acrylsäure, $CH_2 : CH . CO . O . C_2H_5$, gleiches Volum wie das Allylacetat, $CH_3CO . O . CH_2 . CH : CH_2$. Die relative Stellung der Atomgruppe mit doppelt gebundenem Kohlenstoff scheint keinen Einfluss auszuüben. — Deutlich verschieden sind aber die Molecularvolume der gleich zusammengesetzten Oxalsäure- und Bernsteinsäureester (Nr. 39 und 40), z. B.:



$$\begin{array}{l} CO . O . C_2H_5 \\ | \\ CO . O . C_2H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2 . CO . O . CH_3 \\ | \\ CH_2 . CO . O . CH_3 \end{array} .$$

Ueber die Einflüsse, die sich in diesem Beispiel fühlbar machen, vergleiche man §. 13, S. 404 ff.

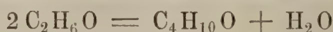
Als Ergebniss der gesammten Untersuchungen dieses Paragraphen kann man aussprechen, dass die Molecularvolume isomerer Verbindungen im Allgemeinen ungleich gross sind, ob sie bei gleichen Temperaturen oder bei den Siedepunkten verglichen werden. Die Unterschiede erscheinen bei den Siedepunkten häufig kleiner, als bei gleichen Temperaturen, doch gilt dies nicht ohne

Ausnahmen, und in zahlreichen Fällen bestehen auch bei den Siedepunkten sicher noch beträchtliche Differenzen. — Die grössten Unterschiede ergeben sich bei ungleicher Bindungsart der Atome und in einzelnen Fällen bei verschiedener Stellung der Molecularbestandtheile gegen einander. Im Allgemeinen aber hat die relative Stellung der Bestandtheile, wie auch die Verkettung der Atome bei gleicher Art der Bindung, nur geringen Einfluss auf das Volum; die Unterschiede liegen meistens nahe an den Grenzen der Beobachtungsfehler oder innerhalb derselben. Dennoch kann auch in solchen Fällen mehrfach die Existenz kleiner Verschiedenheiten mit Sicherheit behauptet werden, weil sich dieselben mit deutlicher Regelmässigkeit in bestimmtem Zusammenhange mit der Constitution wiederholen (Alkyläther, Ester, Propylverbindungen). Allgemein gültige Gesetze über den Sinn und die Grösse der Volumdifferenzen bei verschiedenen Arten der Isomerie konnten jedoch bisher nicht aufgestellt werden.

Nach diesem Ergebnisse ist es klar, dass die Voraussetzung, von welcher in § 10 ausgegangen wurde, nothwendig nur angenäherte Geltung haben kann. Das Atomvolum eines Elementes kann nicht als streng constant angesehen werden; es muss vielmehr in gewissem Maasse veränderlich erscheinen mit der Bindung und Anordnung sämmtlicher Bestandtheile der Verbindungen, in welchen das Element enthalten ist. So lange aber dieser Umstand nicht nach bestimmten Regeln in Rechnung gezogen werden kann, darf immerhin an jener Voraussetzung als erste Annäherung an die Wahrheit festgehalten werden.

12. Nach der Voraussetzung des § 10 sollte bei chemischen Umsetzungen das Gesammtvolum der reagirenden Stoffe constant bleiben, sofern die veränderte Bindung und Anordnung der Bestandtheile keine Störung bewirkt.

Als geeignetes Beispiel zur Prüfung dieses Satzes erschien die Aetherbildung, die auf einfachem Austausch von H gegen gleichwerthige Alkoholradicale beruht, und als Beleg dafür wurde zuerst die Bildung des Aethyläthers aus Alkohol nach der Gleichung:



$$2\,C_2H_6O = C_4H_{10}O + H_2O$$

angeführt. Dies Beispiel schien gleichzeitig zu bestätigen, dass die erwartete Regelmässigkeit weit besser bei den Siedepunkten, als bei gleichen Temperaturen sich zeige:

Volum von	Bei 0⁰	Bei den Siedep.
$C_4H_{10}O + H_2O$	100,3 + 18,0 = 118,3	106,2 + 18,8 = 125,0
$2\,C_2H_6O$	2 × 56,9 = 113,8	2 × 62,3 = 124,6
Differenz . . .	4,5	0,4

Die Umwandlung des Aethylalkohols in Aether und Wasser findet hiernach in der That ohne merkliche Volumänderung statt, wenn man die Molecularvolume der betheiligten Verbindungen bei ihren Siedepunkten nimmt. Bei 0⁰ dagegen ist die Umwandlung von beträchtlicher Ausdehnung (ca. 4 Proc. des Gesammtvolums) begleitet.

Nun aber repräsentirt dieses Beispiel keineswegs den allgemeinen Fall; der Aethyläther bildet vielmehr zufällig eine Ausnahme. Schon die nächst stehenden Verbindungen, der Methyläthyläther oder der Aethylpropyläther z. B., verhalten sich entschieden anders. Beide bilden sich unter Volumänderung, auch wenn man bei den Siedepunkten vergleicht, und zwar der Methyläthyläther unter Contraction, der Aethylpropyläther unter Ausdehnung. Zwischen beide fügt sich regelmässig der Diäthyläther ein, der ohne Volumänderung entsteht.

Volum von	Bei 0°	Bei den Siedep.
$C_3H_8O + H_2O$	82,6 + 18,0 = 100,6	84,0 + 18,8 = 102,8
$C\ H_4O + C_2H_6O$	39,4 + 56,9 = 96,3	42,6 + 62,3 = 104,9
Differenz . . .	+ 4,4	— 2,1
$C_5H_{12}O + H_2O$	116,4 + 18,0 = 134,4	127,8 + 18,8 = 146,6
$C_2H_6O + C_3H_8O$ . . .	56,9 + 73,1 = 130,0	62,3 + 81,3 = 143,6
Differenz . . .	+ 4,4	+ 3,0

Berechnet man in gleicher Weise die Volumveränderung für die Bildung der höher homologen Alkyläther (nach den Molecularvolumen der Aether und der Alkohole, die in §. 13, S. 405, 406 und 412, angeführt sind), so erhält man folgende Resultate:

Volumänderung bei der Bildung		
von	bei 0°	bei den Siedep.
Methyläthyläther	4,3	— 2,1
Diäthyläther	4,5	0,4
Aethylpropyläther	4,4	3,0
Dipropyläther	5,0	7,1
Propylbutyläther	4,0	10,1
Dibutyläther	3,5	12,5
Butylheptyläther	3,4	20,5
Diheptyläther	2,3	35,9
Heptyloctyläther	2,5	37,5
Dioctyläther	2,6	41,8

Für die Siedepunkte berechnet, steigen also die Volumdifferenzen regelmässig mit wachsendem Moleculargewichte der Aether bis auf circa 10 Proc. des Molecularvolums bei dem Dioctyläther. — Bei 0° ist die Aetherbildung gleichfalls von Volumänderung begleitet, aber der Betrag derselben bleibt klein und annähernd constant.

Entsprechende Verhältnisse zeigen sich an den Phenoläthern der Alkyle, wenn man sich dieselben aus Phenol und Alkohol nach der Gleichung:



$$C_6H_6O + C_nH_{2n+2}O = C_6H_5(C_nH_{2n+1})O + H_2O$$

entstanden denkt. Die Volumänderung, welche diesen Vorgang begleitet, wenn verschiedene homologe Alkohole betheiligt sind, ist in folgender Tabelle zusammengestellt. Man sieht, dass dieselbe bei 0^0 wieder stets klein und annähernd constant bleibt. Bei den Siedepunkten dagegen ist die Volumdifferenz unmerklich für den Phenolmethyläther; sie wächst aber rasch mit steigendem Moleculargewichte der betheiligten Alkohole und erreicht für den Phenoloctyläther den Betrag von 22,9 oder 7,3 Proc. des Gesammtvolums.

Volumänderung bei der Bildung der Phenoläther

des	bei 0^0	bei den Siedep.
Methyl	1,9	— 0,3
Aethyl	2,1	3,7
Propyl	1,5	7,8
Butyl	1,3	10,6
Heptyl	2,3	20,0
Octyl	1,1	22,9

In grösster Vollständigkeit können die Volumänderungen für die Bildung der Fettsäureester aus Säure und Alkohol nach der Gleichung:



$$C_mH_{2m}O_2 + C_nH_{2n+2}O = C_{m+n}H_{2(m+n)}O_2 + H_2O$$

berechnet werden. Die Resultate sind in folgenden beiden Tabellen zusammengestellt. Die verzeichneten Differenzen sind aus den Molecularvolumen berechnet, die S. 390, 391 und 405, 406 zusammengestellt sind; sie beziehen sich jeweils auf denjenigen Ester, welcher aus dem Alkohol entsteht, der am Kopfe der betreffenden Spalte, und aus der Säure, die am Anfang der Reihe genannt ist. Die erste Tabelle gilt für 0^0, die zweite für die Siedepunkte.

Esterbildung.

	Volumdifferenzen bei 0^0 $(C_{m+n}H_{2m+n}O_2 + H_2O) - (C_mH_{2m}O_2 + C_mH_{2n+2}O)$							
	CH_4O	C_2H_6O	C_3H_8O	$C_4H_{10}O$	$C_5H_{12}O$	$C_6H_{14}O$	$C_7H_{16}O$	$C_8H_{18}O$
CH_2O_2 . . .	+ 1,5	+ 2,2	+ 2,7	+ 3,2	+ 3,6	+ 3,3	+ 3,4	+ 2,9
$C_2H_4O_2$ . . .	— 0,7	0,0	+ 0,8	+ 0,9	+ 1,2	+ 1,3	+ 1,0	+ 1,3
$C_3H_6O_2$ . . .	— 0,5	+ 0,1	+ 0,5	+ 0,7	+ 0,7	+ 0,3	+ 1,0	+ 0,8
$C_4H_8O_2$ . . .	— 0,6	— 0,4	+ 0,1	+ 0,3	+ 0,5	+ 0,3	+ 0,1	+ 0,3
$C_5H_{10}O_2$ . . .	— 0,5	— 0,3	0,0	+ 0,2	—	—	+ 0,3	0,0
$C_6H_{12}O_2$ . . .	— 0,4	+ 0,1	+ 0,4	— 0,3	—	—	+ 0,5	+ 0,8
$C_7H_{14}O_2$ . . .	— 0,3	0,0	+ 0,3	+ 0,2	—	—	+ 0,3	+ 0,1
$C_8H_{16}O_2$ . . .	+ 0,1	+ 0,2	+ 0,6	+ 0,3	—	—	+ 0,5	+ 0,2

	Volumdifferenzen bei den Siedepunkten $(C_{m+n}H_{2(m+n)}O_2 + H_2O) - (C_mH_{2m}O_2 + C_nH_{2n+2}O)$							
	CH_4O	C_2H_6O	C_3H_8O	$C_4H_{10}O$	$C_5H_{12}O$	$C_6H_{14}O$	$C_7H_{16}O$	$C_8H_{18}O$
CH_2O_2 . . .	− 2,1	+ 0,1	+ 2,7	+ 3,6	+ 4,9	+ 5,1	+ 6,5	+ 7,7
$C_2H_4O_2$ . . .	− 4,4	− 1,2	+ 2,1	+ 3,8	+ 5,4	+ 6,7	+ 8,0	+ 10,4
$C_3H_6O_2$ . . .	− 4,9	− 1,5	+ 1,7	+ 4,5	+ 9,5	+ 11,0	+ 12,2	+ 13,2
$C_4H_8O_2$ . . .	− 5,3	− 1,2	+ 3,3	+ 6,6	+ 11,2	+ 14,8	+ 12,8	+ 15,8
$C_5H_{10}O_2$ . . .	− 4,7	+ 1,0	+ 5,3	+ 9,1	—	—	+ 18,2	+ 21,0
$C_6H_{12}O_2$ . . .	− 4,1	+ 1,7	+ 7,2	+ 10,5	—	—	+ 22,2	+ 25,5
$C_7H_{14}O_2$ . . .	− 2,0	+ 4,0	+ 9,6	+ 13,9	—	—	+ 26,6	+ 30,2
$C_8H_{16}O_2$ . . .	− 1,4	+ 4,7	+ 10,1	+ 15,2	—	—	+ 30,1	+ 35,0

Die Vergleichung bei den Siedepunkten ergiebt hiernach wieder Differenzen, welche nur in einzelnen Fällen vernachlässigt werden können (z. B. bei dem Aethylformiat); im Allgemeinen aber erscheinen dieselben um so grösser, je höher das Moleculargewicht der betreffenden Ester steigt. Bei sämmtlichen Methylestern (in der ersten Spalte) sind die Unterschiede negativ, d. h. die Esterbildung erfolgt unter Contraction. Aber schon die Aethylester entstehen meistentheils unter Ausdehnung, und weiterhin findet man in allen Reihen mit wachsendem Kohlenstoffgehalte der Alkyle zunehmend grössere, positive Zahlen. Ebenso steigen die Differenzen stetig an, wenn man in derselben Spalte zu den Estern der höher homologen Säuren übergeht; sie betragen schliesslich 5 bis 8 Proc. des Gesammtvolums bei allen Estern mit 12 und mehr Kohlenstoffatomen im Molecül.

Bei 0^0 dagegen sind die Volumänderungen, wie die erste Tabelle lehrt, meistentheils so klein, dass sie vernachlässigt werden dürfen. Im Allgemeinen scheinen positive Werthe vorzuherrschen; doch erreichen dieselben nur bei den Estern der Ameisensäure (in der ersten Spalte) namhaften Betrag. Die Bildung der Formiate scheint demnach bei 0^0 unter geringer Ausdehnung vor sich zu gehen (um circa 2 Proc. durchschnittlich). Alle übrigen Ester der Fettsäuren bilden sich bei 0^0 ohne erhebliche Aenderung des Gesammtvolums der reagirenden Stoffe.

Es sei noch hinzugefügt, dass die Bildung von Essigsäureanhydrid nach der Gleichung $2\,C_2H_4O_2 = C_4H_6O_3 + H_2O$ ebenfalls bei 0^0 ohne wesentliche Aenderung des Gesammtvolums sich vollzieht, bei den Siedepunkten dagegen mit deutlicher Ausdehnung:

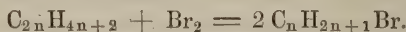
	Bei 0^0	Bei den Siedep.
$2\,C_2H_4O_2$	2 × 55,9 = 111,8	2 × 62,4 = 124,8
$C_4H_6O_3 + H_2O$	93,0 + 18,0 = 111,0	110,0 + 18,8 = 128,8
	− 0,8	+ 4,0

Die erwartete Regelmässigkeit trifft also bei der Aetherbildung und analogen Vorgängen im Allgemeinen nicht genau zu, trotzdem die betreffenden Reactionen durch einfachen Austausch von H gegen gleichwerthige

Alkoholradicale zu Stande kommen. Näherungsweise kann man die Regelmässigkeit bei 0° (oder bei gleichen Temperaturen) gelten lassen, weil hier die Volumänderungen gewisse kleine Beträge nicht überschreiten. Allein die beobachteten Abweichungen können meistens nicht vernachlässigt werden, da sie sich in gleichem Sinne und mit annähernd constanter Grösse in allen entsprechenden Fällen wiederholen. Bessere Uebereinstimmung konnte in der That nicht erwartet werden, nachdem in dem vorangehenden Paragraphen gezeigt wurde, dass die Molecularvolume der Alkohole, Phenole und Fettsäuren bei 0° um annähernd constante Beträge von den Molecularvolumen der gleich zusammengesetzten Aether und Ester verschieden sind. — Bei den Siedepunkten zeigt sich jene Regelmässigkeit nur ausnahmsweise; im Allgemeinen treten Volumänderungen auf, deren Betrag mit dem Moleculargewichte der betheiligten Verbindungen in sehr weiten Grenzen schwankt. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass dies auch für die Bildung der Fettsäureester gilt, obgleich die Fettsäuren und die gleich zusammengesetzten Ester bei den Siedepunkten nahe gleiches Molecularvolum haben. Dieser Umstand findet seine Erklärung in dem folgenden Paragraphen, wo von den Volumdifferenzen homologer Verbindungen die Rede ist.

Ausser der Aetherbildung giebt es nur wenige chemische Umsetzungen, an welchen ausschliesslich solche Verbindungen betheiligt sind, deren Volum man im flüssigen Zustande bei gewöhnlichen Temperaturen oder bei den Siedepunkten kennt. Vereinzelte Fälle dieser Art bieten im Allgemeinen wenig Interesse, zumal wenn die Genauigkeit der betreffenden Volummessungen nicht hinlänglich gewährleistet ist. Einige Beispiele sind aber trotzdem lehrreich genug, um sie hier zu erwähnen.

Man kennt das Molecularvolum des flüssigen Broms (50,0 bei 0° und 53,5 bei dem Siedepunkte 59° für Br_2). Danach können solche Umsetzungen in Betracht gezogen werden, bei welchen Brom auf flüssige Verbindungen einwirkt und flüssige Producte bildet. Nun kann man sich die normalen Alkylbromide entstanden denken durch Spaltung normaler Grenzkohlenwasserstoffe in zwei Theile und Sättigung derselben mit Brom:



$$C_{2n}H_{4n+2} + Br_2 = 2\,C_nH_{2n+1}Br.$$

Die Volumänderung, welche diesen Vorgang begleiten würde, ist für einige Fälle in der auf S. 399 befindlichen Tabelle verzeichnet.

Diese Volumänderung ergiebt sich hiernach in allen Fällen bei den Siedepunkten, und mehr noch bei 0°, klein; das Gesammtvolum der betheiligten Stoffe bleibt also annähernd constant. — Man überzeugt sich leicht, dass auch dann nur kleine Volumänderungen herauskommen würden, wenn man sich die Kohlenwasserstoffe in ungleiche Theile gespalten dächte, z. B. $C_{10}H_{22}$ in C_4H_9Br und $C_6H_{13}Br$.

Die Isoalkylbromide können in entsprechender Weise von Diisoalkylen abgeleitet werden, z. B. Isopropylbromid aus Diisopropyl und Brom:



$$(CH_3)_2CH.CH(CH_3)_2 + Br_2 = 2\,(CH_3)_2CHBr.$$

Speciell für diese Umsetzung der Isopropylverbindungen ergiebt aber die Rechnung, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, eine bedeutende

	Vorgang	Volumänderung bei 0°	Volumänderung bei den Siedep.
	$C_4H_{10} + Br_2$	96,5 + 50,0 = 146,5	96,5 + 53,5 = 150,0
	$2\,C_2H_5Br$	2 × 72,9 = 145,8	2 × 76,9 = 153,8
	Differenz . . .	— 0,7	+ 3,8
Normale Verbindungen	$C_6H_{14} + Br_2$	127,1 + 50,0 = 177,1	139,8 + 53,5 = 193,3
	$2\,C_3H_7Br$	2 × 88,7 = 177,4	2 × 97,0 = 194,0
	Differenz . . .	+ 0,3	+ 0,7
	$C_8H_{18} + Br_2$	158,2 + 50,0 = 208,2	186,3 + 53,5 = 239,8
	$2\,C_4H_9Br$	2 × 104,7 = 209,4	2 × 118,6 = 237,2
	Differenz . . .	+ 1,2	— 2,6
	$C_{10}H_{22} + Br_2$	190,2 + 50,0 = 240,2	—
	$2\,C_5H_{10}Br$	2 × 120,9 = 241,8	
	Differenz . . .	+ 1,6	
	$C_{12}H_{26} + Br_2$ . . .	221,6 + 50,0 = 271,6	—
	$2\,C_6H_{13}Br$	2 × 137,9 = 275,8	
	Differenz . . .	+ 4,2	
Iso-Verbindungen	$C_6H_{14} + Br_2$	125,7 + 50,0 = 175,7	136,5 + 53,5 = 190,0
	$2\,C_3H_7Br$	2 × 91,6 = 183,2	2 × 99,2 = 198,4
	Differenz . . .	+ 7,5	+ 8,4
	$C_8H_{18} + Br_2$	159,7 + 50,0 = 209,7	184,5 + 53,5 = 238,0
	$2\,C_4H_9Br$	2 × 105,5 = 211,0	2 × 119,5 = 238,8
	Differenz . . .	+ 1,3	+ 0,8
	$C_{10}H_{22} + Br_2$	190,0 + 50,0 = 240,0	231,3 + 53,5 = 284,8
	$2\,C_5H_{11}Br$	2 × 122,4 = 244,8	2 × 146,3 = 292,6
	Differenz . . .	+ 4,8	+ 7,8
	$(C_3H_5)_2 + Br_2$ . . .	115,7 + 50,0 = 165,7	125,8 + 53,5 = 179,3
	$2\,C_3H_5Br$	2 × 82,7 = 165,4	2 × 90,5 = 181,0
	Differenz . . .	— 0,3	+ 1,7

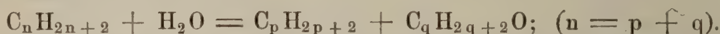
Volumänderung. Es hängt dies mit der Thatsache zusammen, dass die Molecularvolume von Isopropylbromid und von Diisopropyl in entgegengesetztem Sinne von denen der normalen Verbindungen abweichen (vergl. S. 385). — Bei höherem Kohlenstoffgehalte ist der Unterschied zwischen normalen und Isoverbindungen geringer, und in Folge dessen wird auch die Volumänderung kleiner, welche jene Umsetzung der Isoverbindungen begleitet. Nach der obigen Tabelle gilt dies wenigstens für das Beispiel der Isobutylverbindungen. — Schliesslich würde auch Diallyl durch Br_2 ohne wesentliche Volumänderung in Allylbromid übergeführt werden.

Sieht man also von den Isopropylverbindungen ab, bei welchen vermuthlich besondere Umstände obwalten, so kann man schliessen, dass das Volum des Broms und der Bestandtheile der Grenzkohlenwasserstoffe nahe constant bleibt, wenn sich die-

selben zu Alkylbromiden umsetzen. Ob überhaupt kleine Aenderungen eintreten und in welchem Sinne, ist nicht zu entscheiden, weil die zusammengestellten Angaben zum Theil keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen können.

Daraus folgt nun selbstverständlich, dass man umgekehrt das Molecularvolum des freien Broms im flüssigen Zustande erhalten könnte, indem man von dem doppelten Molecularvolum der Alkylbromide das Molecularvolum der betreffenden Kohlenwasserstoffe abzieht, und auf gleichem Wege könnten, wenn man das Resultat verallgemeinern dürfte, die Molecular- und Atomvolume anderer Elemente, namentlich auch des Wasserstoffs, in ihren flüssigen Verbindungen näherungsweise berechnet werden. Was eine solche Rechnung ergiebt, wird weiter unten (§. 14) gezeigt werden.

Bei dieser Tragweite der besprochenen Volumbeziehungen ist es von Interesse, so weit als möglich noch andere analoge Umwandlungen zu untersuchen. Dazu bietet sich z. B. die Spaltung eines Grenzkohlenwasserstoffs, unter Aufnahme der Elemente des Wassers als H und OH, in einen niedrigeren Kohlenwasserstoff und einen Alkohol:



$$C_nH_{2n+2} + H_2O = C_pH_{2p+2} + C_qH_{2q+2}O; \quad (n = p + q).$$

Die folgenden, diesem Schema entsprechenden Beispiele zeigen wieder bei den Siedepunkten angenäherte Constanz des Gesammtvolums, bei 0°

Vorgang	Bei 0° Mol.-Vol.	Bei 0° Diff.	Bei den Siedep. Mol.-Vol.	Bei den Siedep. Diff.
$C_6H_{16} + H_2O$	127,1 + 18,0 = 145,1	+ 6,7	139,8 + 18,8 = 158,6	+ 1,2
$C_5H_{12} + CH_4O$	112,4 + 39,4 = 151,8		117,2 + 42,6 = 159,8	
$C_7H_{16} + H_2O$	143,5 + 18,0 = 161,5	+ 7,8	162,0 + 18,8 = 180,8	− 1,3
$C_5H_{12} + C_2H_6O$	112,4 + 56,9 = 169,3		117,2 + 62,3 = 179,5	
$C_8H_{18} + H_2O$	158,2 + 18,0 = 176,2	+ 10,0	186,3 + 18,8 = 205,1	+ 3,2
$C_4H_{10} + C_4H_{10}O$	96,5 + 89,7 = 186,2		96,5 + 101,8 = 208,3	

aber nicht unerhebliche Ausdehnung. Die Regelmässigkeit, welche bei der Bildung der Bromide wahrzunehmen ist, scheint also bei analogen Umwandlungen nicht unter allen Umständen mit gleicher Annäherung gültig zu sein.

Besonderes Interesse bietet noch die Verfolgung der Volumverhältnisse einer anderen Classe von chemischen Umwandlungen, der Additionsvorgänge nämlich, durch welche ungesättigte Kohlenstoffverbindungen in gesättigte übergehen. Die Sättigung kann z. B. durch Brom geschehen; aus Alkylenen, Allyl- oder Acrylverbindungen entstehen alsdann Dibromide der entsprechenden gesättigten Verbindungen (Tabelle A., S. 401). Dieselben Dibromide kann man sich mehrfach auch durch Addition von Acetylendibromid, $C_2H_2Br_2$, an passende gesättigte Verbindungen entstanden denken (z. B. Dibrompropylalkohol

Vorgang	Bei 0°		Bei den Siedep.	
	Mol.-Vol.	Diff.	Mol.-Vol.	Diff.
A.				
$C_4H_8 + Br_2$ . . .	89,8 + 50,0 = 139,8	— 21,3	89,9 + 53,5 = 143,4	— 4,2
$C_4H_8Br_2$	 118,5		 139,2	
$C_6H_{12} + Br_2$ . . .	119,1 + 50,0 = 169,1	— 17,6	131,3 + 53,5 = 184,8	— 0,3
$C_6H_{12}Br_2$	 151,5		 184,5	
C_3H_6O[1]) + Br_2 . .	66,5 + 50,0 = 116,5	— 16,0	74,0 + 53,5 = 127,5	— 3,5
$C_3H_6Br_2O$[2])	 100,5		 124,0	
$C_4H_6O_2$[3]) + Br_2 .	83,3 + 50,0 = 138,3	— 13,9	98,4 + 53,5 = 151,9	+ 0,1
$C_4H_6Br_2O_2$[4]) . . .	 124,4		 152,0	
$C_5H_8O_2$[3]) + Br_2 .	106,5 + 50,0 = 156,5	— 14,3	121,7 + 53,5 = 175,2	+ 2,9
$C_5H_8Br_2O_2$[4]) . . .	 142,2		 178,1	
$C_6H_{10}O_2$[3]) + Br_2 .	123,9 + 50,0 = 173,9	— 12,9	144,9 + 53,5 = 198,4	+ 5,7
$C_6H_{10}Br_2O_2$[4]) . . .	 161,0		 204,1	
B.				
$CH_4O + C_2H_2Br_2$	39,4 + 80,7 = 120,1	— 19,6	42,6 + 91,1 = 133,7	— 9,7
$C_3H_6Br_2O$	 100,5		 124,0	
$C_2H_4O_2$[5]) + $C_2H_2Br_2$	59,8 + 80,7 = 140,5	— 16,1	62,7 + 91,1 = 153,8	— 1,8
$C_4H_6Br_2O_2$[4]) . . .	 124,4		 152,0	
$C_3H_6O_2$[5]) + $C_2H_2Br_2$	78,2 + 80,7 = 158,9	— 16,7	84,6 + 91,1 = 175,7	+ 2,4
$C_5H_8Br_2O_2$[4]) . . .	 142,2		 178,1	
$C_4H_8O_2$[5]) + $C_2H_2Br_2$	94,9 + 80,7 = 175,6	— 14,6	106,2 + 91,1 = 197,3	+ 6,8
$C_6H_{10}Br_2O_2$[4]) . . .	 161,0		 204,1	
C.				
$C_4H_8 + H_2O$ . . .	89,8 + 18,0 = 107,8	— 18,1	89,9 + 18,8 = 108,7	— 6,9
$C_4H_{10}O$	 89,7		 101,8	
$C_5H_{10} + H_2O$ . .	104,3 + 18,0 = 122,3	— 14,3	110,2 + 18,8 = 129,0	— 5,6
$C_5H_{12}O$	 106,0		 123,4	
$C_6H_{12} + H_2O$ . .	119,1 + 18,0 = 137,1	— 14,8	131,3 + 18,8 = 150,1	— 4,1
$C_6H_{14}O$	 122,3		 146,0	
$C_7H_{14} + H_2O$ . .	136,3 + 18,0 = 154,3	— 15,5	154,1 + 18,8 = 172,9	— 5,0
$C_7H_{16}O$	 138,8		 167,9	
$C_8H_{16} + H_2O$ . .	151,5 + 18,0 = 169,5	— 14,6	177,2 + 18,8 = 196,0	— 5,7
$C_8H_{18}O$	 154,9		 190,3	
$C_3H_5OH + H_2O$.	66,5 + 18,0 = 84,5	— 12,8	74,0 + 18,8 = 92,8	— 8,2
$C_3H_6(OH)_2$	 71,7		 84,6	

[1]) Allylalkohol. [2]) Dibrompropylalkohol. [3]) Ester der Acrylsäure. [4]) Ester der Dibrompropionsäure. [5]) Ester der Ameisensäure.

Vorgang	Bei 0°		Bei den Siedep.	
	Mol.-Vol.	Diff.	Mol.-Vol.	Diff.
D.				
$C_8H_{17}J$	176,8		222,2	
$C\ H_3J + C_7H_{14}$	60,6 + 136,3 = 196,9	— 20,1	64,1 + 154,1 = 218,2	+ 4,0
$C_2H_5J + C_6H_{12}$	78,5 + 119,1 = 197,6	— 20,8	85,7 + 131,3 = 217,0	+ 5,2
$C_3H_7J + C_5H_{10}$	95,0 + 104,3 = 199,3	— 22,5	106,8 + 110,2 = 217,0	+ 5,2
$C_4H_9J + C_4H_8$	111,3 + 89,8 = 201,1	— 24,3	128,5 + 89,9 = 218,4	+ 3,8
E.				
$C_8H_{18}O$	154,9		190,3	
$C\ H_4\ O + C_7H_{14}$	39,4 + 136,3 = 175,7	— 20,8	42,6 + 154,1 = 196,7	+ 6,4
$C_2H_6\ O + C_6H_{12}$	56,9 + 119,1 = 176,0	— 21,1	62,3 + 131,3 = 193,6	+ 3,
$C_3H_8\ O + C_5H_{10}$	73,2 + 104,3 = 177,5	— 22,6	81,3 + 110,2 = 191,5	+ 1,
$C_4H_{10}O + C_4H_8$	89,7 + 89,9 = 179,7	— 24,6	101,8 + 89,9 = 191,7	+ 1,4
F.				
$C_8H_{16}O_2$	155,0		197,6	
$C\ H_2\ O_2 + C_7H_{14}$	37,0 + 136,3 = 173,3	— 18,3	41,0 + 154,1 = 195,1	+ 2,
$C_2H_4\ O_2 + C_6H_{12}$	55,9 + 119,1 = 175,0	— 20,0	63,8 + 131,3 = 195,1	+ 2,
$C_3H_6\ O_2 + C_5H_{10}$	72,9 + 104,3 = 177,2	— 22,2	85,7 + 110,2 = 195,9	+ 1,
$C_4H_8\ O_2 + C_4H_8$	89,9 + 89,8 = 179,7	— 24,7	108,2 + 89,9 = 197,1	+ 0,
G.				
$C_4H_{10} + C_4H_8$	96,5 + 89,8 = 186,3	— 28,0	96,5 + 89,9 = 186,4	— 0,
C_8H_{18}	158,3		186,3	
$C_6H_{14} + C_6H_{12}$	127,2 + 119,1 = 246,3	— 24,7	— — —	—
$C_{12}H_{26}$	221,6			
$C_4H_8 + C_4H_8$	89,8 + 89,8 = 179,6	— 28,1	89,9 + 89,9 = 179,8	— 2,
C_8H_{16}	151,5		177,2	
$C_6H_{12} + C_6H_{12}$	119,1 + 119,1 = 238,2	— 20,9	— — —	—
$C_{12}H_{24}$	217,3			
H.				
$C_3H_5OH + C_5H_{12}$	66,5 + 112,4 = 178,9	— 24,0	74,0 + 117,2 = 191,2	— 0,
$C_8H_{17}OH$	154,9		190,3	
$C_3H_5J + C_5H_{12}$	89,6 + 112,4 = 202,0	— 25,2	101,9 + 117,2 = 219,1	+ 3.
$C_8H_{17}J$	176,8		222,2	
$C_3H_5 . O . C_2H_3O + C_5H_{12}$	106,6 + 112,4 = 219,0	— 25,0	121,4 + 117,2 = 238,6	+ 7,
$C_8H_{17} . O . C_2H_3O$	194,0		245,8	
$C_2H_5 . O . C_3H_3O + C_5H_{12}$	106,5 + 112,4 = 218,9	— 24,8	122,9 + 117,2 = 240,1	+ 5,
$C_2H_5 . O . C_8H_{15}O$	194,1		245,9	
$(C_3H_5)_2O + 2\,C_5H_{12}$	118,9 + 224,8 = 343,7	— 24,7	135,5 + 234,4 = 369,9	+ 16,
$(C_8H_{17})_2O$	294,4	× 2	403,6	× 2

aus Methylalkohol, Ester der Dibrompropionsäure aus Estern der Ameisensäure; Tabelle B.). — Ferner können die Alkylene (auch Allylverbindungen) mit den Bestandtheilen des Wassers, H und OH, gesättigt werden, so dass Alkohole (resp. Glycol) entstehen (Tabelle C.). — Weiter kann man sich die Alkylene mit beliebigen anderen Verbindungen zu höheren Homologen vereinigt denken, z. B. mit Jodalkylen (Tabelle D), mit Alkoholen (Tabelle E.), mit Fettsäuren (Tabelle F.), oder mit Kohlenwasserstoffen (Tabelle G.). — Endlich können von Allyl- oder Acrylverbindungen kohlenstoffreichere, gesättigte Verbindungen abgeleitet werden, indem man die Bestandtheile eines Grenzkohlenwasserstoffs hinzuaddirt denkt (Tabelle H.). Für alle diese Fälle sind in den beigefügten Tabellen Beispiele zusammengestellt. Man findet darin neben den Formeln der vereinigten und der gebildeten Verbindungen die Molecularvolume, resp. deren Summe, vor und nach der Umwandlung, und dahinter die Differenzen, welche die Volumänderung durch den betreffenden Vorgang darstellen, bei 0^0 und bei den Siedepunkten.

Richtet man das Augenmerk bezüglich dieser Vorgänge zunächst auf die Volumverhältnisse bei den Siedepunkten, so bemerkt man wieder, dass das Gesammtvolum der betheiligten Bestandtheile annähernd constant bleibt. Die Annäherung ist allerdings nur eine rohe; denn die Abweichungen erreichen öfter 2 Proc. und mehr, aber sie sind bald negativ, bald positiv, ohne erkennbare Regelmässigkeit. Der Umfang der vorliegenden Beobachtungen ist nicht gross genug, um entscheiden zu können, ob etwa die Volumdifferenzen mit steigendem Moleculargewicht sich ändern, wie es für die Aetherbildung bei den Siedepunkten constatirt worden ist.

Ein wesentlich anderes Resultat zeigt im jetzigen Falle die Vergleichung der Volume bei 0^0. Sämmtliche Umsetzungen, bei welchen ungesättigte Kohlenstoffverbindungen in gesättigte übergehen, sind bei 0^0 (oder bei gleichen Temperaturen) von bedeutender Contraction begleitet. Von dieser Contraction ist bei den Siedepunkten nichts mehr zu bemerken, weil durch die Addition Verbindungen mit grösserem Moleculargewicht entstehen, die höher sieden als die ursprünglichen Verbindungen. Die Vergleichstemperaturen liegen also weit aus einander, und zwar in solchem Sinne, dass die bei 0^0 bestehenden Differenzen ausgeglichen werden.

Durch die bedeutende Volumverminderung bei 0^0 unterscheiden sich die Sättigungsvorgänge scharf von allen den zuvor betrachteten Umwandlungen, bei welchen ausschliesslich gesättigte Verbindungen betheiligt waren. Die Aether- und Esterbildung, wie auch die Spaltung der Grenzkohlenwasserstoffe gehen ohne wesentliche Aenderung des Gesammtvolums von statten; die beobachteten Abweichungen haben wenigstens nicht überall dieselbe Richtung, und sie sind bei 0^0 im Allgemeinen geringer als bei den Siedepunkten. Dieser bedeutungsvolle Unterschied steht offenbar in ursächlichem Zusammenhange mit der Verschiedenheit der chemischen Vorgänge. Die beträchtliche Volumverminderung bei allen Sättigungsvorgängen muss nothwendig als Folge des veränderten Sättigungsgrades des Kohlenstoffs angesehen werden. In allen betrachteten Beispielen geht eine sogenannte doppelte Bindung zwischen

zwei Kohlenstoffatomen in eine einfache Bindung über, während die befreiten Valenzen der Kohlenstoffatome andere, neu hinzukommende Bestandtheile festhalten. Diese Aenderung in der Constitution muss die Volumänderungen bedingen, welche in den obigen Tabellen angegeben sind.

Jene Volumänderung ist nicht in allen Fällen genau gleich gross; aber man erkennt eine gewisse Regelmässigkeit, die mit anderen in der Folge zu besprechenden Thatsachen zusammenhängt. Die Volumdifferenz beträgt stets ungefähr 25, wenn Verbindungen zusammentreten, die ausschliesslich Kohlenstoff und Wasserstoff, oder doch überwiegend diese Bestandtheile, enthalten. Wenn dagegen Verbindungen sich betheiligen, die verhältnissmässig reich an anderen Bestandtheilen (Br, O, J) sind, so werden die Volumdifferenzen stets kleiner. Der Einfluss dieser dritten Bestandtheile scheint die Volumverminderung theilweise aufheben zu können (vergl. im folgenden Paragraphen über die Molecularvolume der Anfangsglieder homologer Reihen). Die Volumverminderung, welche durch die veränderte Sättigung des Kohlenstoffs an sich bedingt ist, wird demnach wahrscheinlich am reinsten beobachtet, wo keine anderen Bestandtheile neben Kohlenstoff und Wasserstoff zugegen sind, oder wo nur kohlenstoffreiche Verbindungen betheiligt sind, in welchen jener Einfluss bereits ausgeglichen ist. Das sind also diejenigen Fälle, für die man als Regel aussprechen kann: Wenn eine Kohlenstoffdoppelbindung in eine einfache verwandelt und die beiden Kohlenstoffatome durch andere Bestandtheile gesättigt werden, so vermindert sich das Molecularvolum bei 0^0 um ca. 25 Einheiten. Diese Folgerung wird sich auf anderem Wege am Schlusse des nächsten Paragraphen bestätigt finden (S. 422).

13. Die Untersuchungen der beiden vorangehenden Paragraphen bestätigen im Allgemeinen, dass das Volum chemischer Verbindungen in erster Linie von deren Zusammensetzung abhängt; das Gesammtvolum erscheint in den meisten Fällen annähernd gleich gross, wenn dieselben Bestandtheile in verschiedener Weise unter einander verbundenen oder in verschiedenen Verbindungen vertheilt sind. Indessen bestehen zweifellos Abweichungen von dieser Regel, welche deutlich zeigen, dass auch die Constitution von Einfluss auf die Raumerfüllung ist. Die bisherigen Untersuchungen geben aber nur geringen Aufschluss über die Gesetze, welche diesen Einfluss bestimmen. Weitere Einblicke in diese gesetzlichen Beziehungen sind zu erhoffen, wenn nun die Frage untersucht wird, unter welchen Umständen und mit welcher Annäherung einem bestimmten Unterschied in der chemischen Zusammensetzung eine constante Differenz der Molecularvolume entspricht.

Reiches Material zur Erörterung dieser Frage bieten vor Allem die sogenannten homologen Reihen, in welchen bekanntlich Verbindungen von mannigfach verschiedener Zusammensetzung und Constitution zusammengestellt sind, deren Molecularformeln aber innerhalb jeder Reihe nur um CH_2 oder ein Vielfaches davon differiren. Die Differenzen der Molecularvolume, welche durch diesen Unterschied in der Zusammensetzung bewirkt werden, sollen zunächst an den wiederholt und sorgfältig untersuchten Reihen der normalen Fettsäuren und Alkohole näher betrachtet werden. Die Molecularvolume derselben bei den Siede-

punkten sind in den beiden nächst folgenden Tabellen zusammengestellt, aus denen man ersieht, dass die Volumdifferenzen für jede Vergrösserung der Molecularformel um CH_2, bis zu $C_8H_{18}O$, resp. $C_8H_{16}O_2$, in der That annähernd constant ist. Der Mittelwerth beträgt bei den Alkoholen 21,1, und die einzelnen Differenzen schwanken unregelmässig zwischen 19,0 und 22,6; bei den Fettsäuren gehen die Differenzen von 21,7 bis 23,4 und betragen im Mittel 22,4; sie erscheinen demnach etwas grösser, als bei den Alkoholen.

Normale Alkohole bei den Siedepunkten.

Formel	Mol.-Gew.	Siedep.	Specif. Gew.	Mol.-Vol.	Differenz
CH_4O	32	66	0,7483	42,6	
					19,7
C_2H_6O	46	78	0,7363	62,3	
					19,0
C_3H_8O	60	97	0,7369	81,3	
					20,5
$C_4H_{10}O$	74	117	0,7247	101,8	
					21,6
$C_5H_{12}O$	88	138	0,7117	123,4	
					22,6
$C_6H_{14}O$	102	157	0,6970	146,0	
					21,9
$C_7H_{16}O$	116	176	0,6876	167,9	
					22,4
$C_8H_{18}O$	130	195	0,6807	190,3	
			Mittel der Differenzen . .		21,1

Normale Fettsäuren bei den Siedepunkten.

Formel	Mol.-Gew.	Siedep.	Specif. Gew.	Mol.-Vol.	Differenz
CH_2O_2	46	101	1,1175	41,0	
					22,8
$C_2H_4O_2$	60	118	0,9372	63,8	
					21,9
$C_3H_6O_2$	74	141	0,8594	85,7	
					22,5
$C_4H_8O_2$	88	162	0,8110	108,2	
					21,7
$C_5H_{10}O_2$	102	185	0,7828	129,9	
					22,7
$C_6H_{12}O_2$	116	204	0,7589	152,6	
					21,6
$C_7H_{14}O_2$	130	223	0,7446	174,2	
					23,4
$C_8H_{16}O_2$	144	236	0,7271	197,6	
			Mittel der Differenzen . .		22,4

Zwei weitere Tabellen enthalten die Molecularvolume derselben beiden homologen Reihen, bei gleichen Temperaturen gemessen. Die Differenzen zeigen sich gleichfalls sehr nahe constant. Die Abweichungen sind sogar noch geringer als bei den Siedepunkten, namentlich, wenn man die ersten Differenzen ausschliesst, die in beiden Reihen grösser sind als alle übrigen. Bei 0^0 betragen alsdann die Differenzen in der Reihe der Alkohole von dem Aethylalkohol an bis zu $C_9H_{20}O$ zwischen 15,9 und 16,5, und im Mittel 16,27; in der Reihe der Fettsäuren von der Buttersäure an bis zur Nonylsäure zwischen 15,7 und 16,8, und im Mittel 16,26, d. i. genau so viel als bei den Alkoholen.

Normale Alkohole bei gleichen Temperaturen.

Formel	Mol.-Gew.	Specif. Gew. bei 0°	Mol.-Vol. bei 0°	Differenz bei 0°	Mol.-Vol. bei 100°	Differenz bei 100°
CH_4O	32	0,8122	39,4	17,5	45,0	19,1
C_2H_6O	46	0,8063	56,9	16,3	64,1	17,4
C_3H_8O	60	0,8172	73,2	16,5	81,5	18,2
$C_4H_{10}O$	74	0,8234	89,7	16,3	99,7	17,4
$C_5H_{12}O$	88	0,8290	106,0	16,3	117,1	18,1
$C_6H_{14}O$	102	0,8328	122,3	16,5	135,2	16,9
$C_7H_{16}O$	116	0,8361	138,8	16,1	152,1	17,5
$C_8H_{18}O$	130	0,8387	154,9	15,9	169,6	
$C_9H_{20}O$	144	0,8413	170,8	—	—	2 × 17,3
$C_{10}H_{22}O$	158	—	—	—	204,1	2 × 17,4
$C_{12}H_{26}O$	186	—	—	—	238,8	2 × 17,4
$C_{14}H_{30}O$	214	—	—	—	273,6	2 × 17,5
$C_{16}H_{34}O$	242	—	—	—	308,5	2 × 17,6
$C_{18}H_{38}O$	270	—	—		343,6	
		Mittel der Differenzen		16,4		17,6

Normale Fettsäuren bei gleichen Temperaturen.

Formel	Mol.-Gew.	Specif. Gew. bei 0°	Mol.-Vol. bei 0°	Differenz bei 0°	Mol.-Vol. bei 100°	Differenz bei 100°
CH_2O_2	46	1,2424	37,0	18,9	41,0	21,4
$C_2H_4O_2$	60	1,0712	55,9	17,0	62,4	19,2
$C_3H_6O_2$	74	1,0168	72,9	17,0	81,6	18,7
$C_4H_8O_2$	88	0,9764	89,9	16,5	100,3	17,5
$C_5H_{10}O_2$	102	0,9570	106,4	16,1	117,8	17,5
$C_6H_{12}O_2$	116	0,9445	122,5	16,8	135,3	17,7
$C_7H_{14}O_2$	130	0,9334	139,3	15,7	153,0	17,1
$C_8H_{16}O_2$	144	0,9281	155,0	16,2	170,1	17,0
$C_9H_{18}O_2$	158	0,9207	171,2		187,1	7 × 17,4
$C_{16}H_{32}O_2$	256	—	—		309,2	2 × 17,4
$C_{18}H_{36}O_2$	284	—	—		344,0	
		Mittel der Differenzen		16,8		17,8

Die Fettsäuren befinden sich zum Theil im Zustande der Ueberschmelzung, wenn sie bei 0° noch flüssig sind. Ihr Volum bei dieser Temperatur ist berechnet nach der Ausdehnung, die oberhalb des Schmelzpunktes beobachtet wurde. Die Nähe der Schmelzpunkte wird vermieden, wenn man die Molecularvolume bei 100° vergleicht. Die Differenzen sind auch in diesem Falle mit gleicher Annäherung constant, wie bei 0°; die Constanz kann aber viel höher hinauf in den Reihen verfolgt werden. Der Betrag der Differenzen ist bei 100° etwas grösser als bei 0°; er schwankt in der Reihe der Alkohole, wenn wieder der Methylalkohol

ausgeschlossen wird, zwischen 16,9 und 18,2, um den Mittelwerth 17,47 und in der Reihe der Fettsäuren von der Buttersäure an bis zu der Säure $C_{18}H_{36}O_2$ zwischen 17,0 und 17,7, um den Mittelwerth von 17,41. Der Mittelwerth ist wieder in beiden Reihen identisch.

In den obigen Tabellen sind neben den Molecularvolumen auch die specifischen Gewichte der homologen Alkohole und Säuren angegeben, weil es nicht ohne Interesse ist, zu sehen, wie sich an diesen die erkannte Regelmässigkeit äussert. Die Molecularvolume werden, wie bekannt, erhalten, indem man mit den specifischen Gewichten in die Moleculargewichte dividirt, § 2. Da nun die Moleculargewichte der auf einander folgenden Glieder homologer Reihen sich um einen constanten Betrag ($CH_2 = 14$) unterscheiden, so würden die Differenzen der Molecularvolume selbstverständlich constant erscheinen, wenn etwa alle Glieder einer homologen Reihe gleiches specifisches Gewicht hätten. Dies ist aber weder in der Reihe der Fettsäuren, noch in der Reihe der Alkohole, weder bei 0^0, noch bei den Siedepunkten der Fall. Die specifischen Gewichte ändern sich in jeder Reihe mit steigendem Moleculargewichte, und die constanten Differenzen der Molecularvolume können folglich nur dadurch zu Stande kommen, dass diese Aenderung in bestimmter regelmässiger Weise stattfindet.

Das specifische Gewicht lässt sich in der That für jedes Glied einer homologen Reihe, in welcher die Differenz der Molecularvolume constant ist, vorausberechnen, wenn man den Betrag jener constanten Differenz und ausserdem das Molecularvolum oder das specifische Gewicht irgend eines Gliedes der Reihe kennt. Sei z. B. das Molecularvolum V_0 einer Verbindung mit dem Moleculargewicht M_0 gegeben, so ist das specifische Gewicht dieser Verbindung $d_0 = M_0/V_0$, da nach der Definition $V_0 = M_0/d_0$ ist. Für eine homologe Verbindung mit n Kohlenstoffatomen mehr, deren Moleculargewicht also $M_0 + n.14$ beträgt, wird alsdann das Molecularvolum $= V_0 + n.\delta$, wenn δ die constante Differenz der Molecularvolume bedeutet. Bezeichnet nun d das specifische Gewicht dieser Verbindung, so hat man:

$$V_0 + n.\delta = \frac{M_0 + n.14}{d} \quad \text{oder} \quad d = \frac{M_0 + n.14}{V_0 + n.\delta}.$$

Dies ist das Gesetz, nach welchem sich das specifische Gewicht in einer jeden homologen Reihe mit steigendem Kohlenstoffgehalte ändern muss, wenn die Differenz der Molecularvolume constant sein soll. Man sieht leicht, dass sich der Ausdruck einer constanten Grenze nähert. Schreibt man denselben in der Form:

$$d = \frac{\frac{M_0}{n} + 14}{\frac{V_0}{n} + \delta},$$

so werden die Brüche M_0/n und V_0/n um so kleiner, je grösser n wird; sie können schliesslich vernachlässigt werden. Folglich ist $d = 14/\delta$ der Grenzwerth, welchem das specifische Gewicht zustrebt. Für Fettsäuren und Alkohole ist nach obigen Tabellen die constante Differenz der Mole-

cularvolume bei 0⁰ $\delta = 16{,}3$, und daher der Grenzwerth des specifischen Gewichtes = 0,859; bei den Siedepunkten ist δ im Mittel = 22, und der Grenzwerth von $d = 0{,}636$. Die specifischen Gewichte der Alkohole und Fettsäuren nähern sich nach obigen Tabellen in der That diesen Grenzwerthen. Dieselben nehmen in beiden Reihen bei den Siedepunkten stetig ab, weil sie anfänglich grösser sind als 0,636. Bei 0⁰ findet eine Abnahme nur in der Reihe der Säuren statt; in der Reihe der Alkohole dagegen wachsen die specifischen Gewichte, weil sie anfänglich kleiner sind als der Grenzwerth 0,859.

An den specifischen Gewichten, die direct beobachtet sind, lässt sich ferner deutlicher als an den abgeleiteten Molecularvolumen zeigen, dass die grösseren Werthe der ersten Differenzen in den beiden homologen Reihen nicht von zufälligen Beobachtungsfehlern herrühren können. Wäre die Volumdifferenz zwischen Methyl- und Aethylalkohol gleich dem Mittelwerthe der ganzen Reihe 16,4, statt 17,5, wie beobachtet, so müsste das Molecularvolum des Methylalkokols 56,9 — 16,4 = 40,5 sein, und daraus würde das specifische Gewicht = 0,7883 folgen, während 0,8122 gefunden ist. Der Unterschied übersteigt weit die möglichen Fehler der Beobachtungen an dem Methylalkohol, und da auch das Molecularvolum des Aethylalkohols mit grösster Sicherheit bestimmt ist, so steht fest, dass die Volumdifferenz zwischen Aethyl- und Methylalkohol grösser ist, als für alle höheren Glieder der homologen Reihe. Dasselbe gilt für die Differenz zwischen Ameisensäure und Essigsäure; die specifischen Gewichte müssten in diesem Falle noch mehr von den wirklich beobachteten abweichen, wenn jene Differenz dem Mittelwerthe für die ganze Reihe annähernd gleich werden sollte.

Als Beispiele anderer homologer Reihen seien zunächst einige Aldehyde (darunter auch solche aus der aromatischen Reihe), einige Dibromide (zum Theil Mittelwerthe für mehrere Isomere), und einige Amine und Nitrile angeführt. Die Beobachtungen sind in diesen Reihen nicht sehr zahlreich und zuverlässig; aber sie zeigen doch deutlich genug die angenäherte Constanz der Volumdifferenzen, sowohl bei 0⁰ als auch bei den Siedepunkten.

	Formel	Mol.-Vol. bei 0⁰	Differenz bei 0⁰	Mol.-Vol. bei den Siedep.	Differenz bei den Siedep.
Aldehyde					
Acetaldehyd	C_2H_4O	54,3		56,4	
			15,5		19,0
Propionaldehyd	C_3H_6O	69,8		75,4	
			17,9		21,1
Isobutyraldehyd	C_4H_8O	87,7		96,5	
			16,8		22,0
Isovaleraldehyd	$C_5H_{10}O$	104,5		118,5	
Benzaldehyd	C_7H_6O	99,2		118,4	
			3 × 16,8		3 × 23,6
Cuminaldehyd	$C_{10}H_{12}O$	149,8		189,2	

	Formel	Mol.-Vol. bei 0°	Differenz bei 0°	Mol.-Vol. bei den Siedep.	Differenz bei den Siedep.
Dibromide					
Methandibromid	CH_2Br_2	69,4	15,5	78,2	19,3
Aethan „	$C_2H_4Br_2$	84,9	16,3	97,5	20,4
Propan „	$C_3H_6Br_2$	101,2	17,3	117,9	21,3
Butan „	$C_4H_8Br_2$	118,5	2 × 16,5	139,2	2 × 22,7
Hexan „	$C_6H_{12}Br_2$	151,5		184,5	
Amine					
Aethylamin	$C_2H_5NH_2$	64,0	17,0	65,2	20,4
Propylamin	$C_3H_7NH_2$	81,0	16,7	85,6	20,6
Isobutylamin	$C_4H_9NH_2$	97,7	15,6	106,2	20,6
Isoamylamin	$C_5H_{11}NH_2$	113,3	16,0	126,8	
Hexylamin	$C_6H_{13}NH_2$	129,3		—	
Nitrile					
Acetonitril	C_2H_3N	49,1	19,5	54,3	24,0
Propionitril	C_3H_5N	68,6	2 × 16,5	78,3	2 × 20,7
Valeronitril	C_5H_9N	101,7	16,3	119,7	
Capronitril	$C_6H_{11}N$	118,0		—	

Ausführlicher sind die Reihen der normalen Alkyljodide und der Grenzkohlenwasserstoffe untersucht (s. auch die Reihe der Olefine, S. 421). Die Differenzen der Molecularvolume bei den Siedepunkten scheinen hier mit steigendem Kohlenstoffgehalte anzuwachsen (vergl. weiter unten); die Mittelwerthe derselben sind jedoch nahe ebenso gross wie bei den Fettsäuren und Alkoholen.

Normale Alkyljodide.

Formel	Mol.-Vol. bei 0°	Differenz bei 0°	Mol.-Vol. bei den Siedep.	Differenz bei den Siedep.
CH_3J	60,6	17,9	64,1	21,6
C_2H_5J	78,5	16,5	85,7	21,1
C_3H_7J	95,0	16,3	106,8	21,7
C_4H_9J	111,3	16,5	128,5	22,7
$C_5H_{11}J$	127,8	16,4	151,2	24,3
$C_6H_{13}J$	144,2	16,7	175,5	23,1
$C_7H_{15}J$	160,9	15,9	198,6	23,6
$C_8H_{17}J$	176,8	17,3	222,2	
$C_9H_{19}J$	194,1	15,2	—	
$C_{10}H_{21}J$	209,3		—	
	Mittel d. Diff.	16,5		22,6

Bei 0° stimmen die Differenzen in der Reihe der Jodalkyle gleichfalls durchschnittlich mit den zuvor erhaltenen überein; sie sind unter

einander nahe gleich gross, wieder jedoch mit Ausnahme der ersten Differenz, welche grösser ist als alle übrigen.

In der Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe dagegen erscheinen die Differenzen deutlich kleiner, als bei den Fettsäuren und Alkoholen, namentlich für die niedrigeren Homologen, aber auch im Durchschnitt für die ganze Reihe, die bei 0^0 bis zu $C_{16}H_{34}$, oder bei 100^0 gar bis zu $C_{35}H_{72}$ geht. Da diese Abweichung von Bedeutung ist, so sei bemerkt, dass sie nicht durch Beobachtungsfehler bedingt sein kann. Denn wenn die Volumdifferenz bei 0^0 im Mittel 16,3 betrüge, wie bei den Fettsäuren und Alkoholen, statt 15,8, wie gefunden, so würde sich das Molecularvolum von $C_{16}H_{34}$ = 290,1 ergeben, vorausgesetzt, dass das Molecularvolum von C_6H_{34} richtig bestimmt ist (= 127,1). Das specifische Gewicht von $C_{16}H_{34}$ müsste alsdann = 0,7773 sein, d. i. kleiner als für $C_{14}H_{30}$ gefunden wurde. Es ist aber durchaus unwahrscheinlich, dass die specifischen Gewichte der höheren homologen Kohlenwasserstoffe, die mit grosser Regelmässigkeit ansteigen, so weit unrichtig bestimmt seien. Wollte man andererseits annehmen, dass das Molecularvolum von $C_{16}H_{34}$ richtig sei, so würde sich mit der Differenz 16,3 das Volum von C_6H_{14} = 123,2 und das specifische Gewicht = 0,6866 ergeben, während das letztere nach übereinstimmenden Beobachtungen nicht höher als 0,678 sein kann. Danach steht also fest, dass die Differenz der Molecularvolume in der Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe merklich kleiner ist, als in den Reihen der Fettsäuren und der normalen Alkohole (15,8 statt 16,3 bei 0^0).

Normale Grenzkohlenwasserstoffe.

Formel	Specif. Gew.	Mol.-Vol.	Differenz	Mol.-Vol.	Differenz	Mol.-Vol.	Differenz
	bei 0^0			bei 100^0		bei den Siedep.	
C_4H_{10} . . .	0,600	96,5		—		96,5	
C_6H_{14} . . .	0,6757	127,2	2 × 15,3	—	—	140,0	2 × 21,7
C_7H_{16} . . .	0,7045	142,5	15,4	163,0	—	162,6	22,6
C_8H_{18} . . .	0,7188	158,3	15,8	179,3	16,3	186,3	23,7
C_9H_{20} . . .	0,7330	174,3	16,0	195,5	16,2	—	
$C_{10}H_{22}$ . . .	0,7454	190,2	15,9	212,0	16,5	—	
$C_{11}H_{24}$ . . .	0,7557	206,0	15,8	228,7	16,7	—	
$C_{12}H_{26}$ . . .	0,7655	221,6	15,6	245,1	16,4	—	
$C_{13}H_{28}$ . . .	0,7719	238,1	16,5	262,3	17,2	—	
$C_{14}H_{30}$ . . .	0,7785	253,8	15,7	279,1	16,8	—	
$C_{15}H_{32}$ . . .	0,7829	270,2	16,4	296,7	17,6	—	
$C_{16}H_{34}$ . . .	0,7880	286,2	16,0	313,7	17,0	—	
$C_{35}H_{72}$ . . .	—	—	—	641,1	19 × 17,2	—	
	Mittel der Diff. . .		15,8		17,1		22,7

Diese und ähnliche kleine Verschiedenheiten der Volumdifferenzen homologer Verbindungen, welche erst im Zusammenhange mit anderen verwandten Erscheinungen Bedeutung gewinnen, werden unten noch näher besprochen werden. An sich sind sie nicht beträchtlich genug, um den Satz ungültig zu machen, dass annähernd jene Differenzen in

jeder homologen Reihe constant, und in verschiedenen Reihen gleich gross seien. Für diesen Satz könnten auch, wenn es nöthig wäre, noch manche mehr vereinzelte Beispiele angeführt werden, die alle jene Differenz bei 0⁰ zwischen 16 und 17, und bei den Siedepunkten im Durchschnitt etwa gleich 22 ergeben.

Während aber die Abweichungen bei 0^0 stets klein und unregelmässig schwankend bleiben, sobald man die ersten Glieder der homologen Reihen ausschliesst, zeigt sich bei den Siedepunkten mehrfach eine stetige Zunahme der Volumdifferenzen mit steigendem Moleculargewicht. Bei den Alkyljodiden und den Grenzkohlenwasserstoffen wurde bereits auf diese Erscheinung aufmerksam gemacht. Dieselbe zeigt sich aber noch deutlicher in anderen Fällen, wo man die Volumdifferenzen bis zu höherem Kohlenstoffgehalte hinauf verfolgen kann. Die beste Gelegenheit hierzu bieten wieder die Ester der Fettsäuren. Man gewinnt einen guten Ueberblick, wenn man Mittelwerthe bildet für alle Ester von gleicher Zusammensetzung; die relativ kleinen Unterschiede, welche durch ungleiche Constitution bedingt werden, kommen für die jetzt behandelte Frage nicht in Betracht.

Diese mittleren Molecularvolume der homologen Fettsäureester zeigen nun, wie man in der folgenden Zusammenstellung sieht, bei 0^0 sehr nahe gleiche Differenzen bis hinauf zu dem Octylester der Octylsäure. Der Durchschnittswerth ist etwa ebenso gross wie bei den Fettsäuren, und nur die erste Differenz ist wieder etwas grösser als die übrigen.

Mittlere Molecularvolume der homologen Fettsäureester.

Formel	Bei 0^0		Bei 100^0		Bei den Siedep.	
$C_2H_4O_2$	59,8	17,6	72,0	19,3	62,7	21,2
$C_3H_6O_2$	77,4	17,0	91,3	18,3	83,9	21,7
$C_4H_8O_2$	94,4	17,1	109,6	17,7	105,6	22,0
$C_5H_{10}O_2$	111,5	16,7	127,3	17,6	127,6	22,5
$C_6H_{12}O_2$	128,2	16,5	144,9	17,8	150,1	23,4
$C_7H_{14}O_2$	144,7	16,5	162,7	17,4	173,5	23,8
$C_8H_{16}O_2$	161,2	16,4	180,1	17,3	197,3	24,1
$C_9H_{18}O_2$	177,6	16,7	197.4	18,1	221,4	24,8
$C_{10}H_{20}O_2$	194,3	16,3	215,5	17,2	246,2	24,7
$C_{11}H_{22}O_2$	210,6	16,4	232,7	17,5	270,9	25,4
$C_{12}H_{24}O_2$	227,0	16,3	250,2	17,0	296,3	26,9
$C_{13}H_{26}O_2$	243,3	16,6	267,2	17,8	323,2	26,7
$C_{14}H_{28}O_2$	259,9	15,9	285,0	16,8	349,9	26,7
$C_{15}H_{30}O_2$	275,8	16,0	301,8	17,0	376,6	27,7
$C_{16}H_{32}O_2$	291,8		318,8		404,3	
	Mittel . .	16,6		17,9		24,4

Die Constanz der Volumdifferenzen findet sich auch mit gleicher Annäherung bei 100^0. Diese Bemerkung ist wichtig, weil sie beweist, dass die Regelmässigkeit nicht etwa von der willkürlich gewählten Vergleichstemperatur 0^0 abhängt. Man darf schliessen, dass sich dieselbe stets zeigen wird, wenn man bei beliebigen gleichen Temperaturen vergleicht.

Werden dagegen die Molecularvolume derselben Ester bei ihren Siedepunkten verglichen, so ergeben sich vom Anfang bis zum Ende der homologen Reihe stetig zunehmende Differenzen. Dieselben steigen von 21,2 bis zu 27,8; der Durchschnittswerth beträgt 24,4.

Dasselbe Resultat ergiebt sich, wenn man die Molecularvolume der homologen Alkyläther in gleicher Weise zusammenstellt (siehe die folgende Tabelle). Die Volumdifferenzen schwanken wieder bei 0⁰ unregelmässig um einen Mittelwerth von 16,3; bei den Siedepunkten dagegen steigen sie von 21,6 bis auf 26,8, während der Kohlenstoffgehalt von C_3 auf C_{16} wächst.

Mittlere Molecularvolume der homologen Alkyläther.

Formel	Bei 0⁰		Bei den Siedep.	
C_3H_8O	82,6		84,0	
		16,9		21,6
$C_4H_{10}O$	99,5		105,6	
		16,2		21,9
$C_5H_{12}O$	115,7		127,5	
		17,3		23,0
$C_6H_{14}O$	133,0		150,5	
		15,9		23,9
$C_7H_{16}O$	148,9		174,4	
		15,1		21,6
$C_8H_{18}O$	164,0		196,0	
		16,0		24,3
$C_9H_{20}O$	180,0		220,3	
		17,3		25,8
$C_{10}H_{22}O$	197,3		246,1	
		16,4		25,7
$C_{11}H_{24}O$	213,7		271,8	
		16,3		23,9
$C_{13}H_{28}O$	230,0		295,7	
		2 × 15,9		2 × 28,5
$C_{14}H_{30}O$	261,9		352,7	
		16,2		24,1
$C_{15}H_{32}O$	278,1		376,8	
		16,3		26,8
$C_{16}H_{34}O$	294,4		403,6	
	Mittel	16,3		24,3

Diese Thatsachen bestätigen also, was bereits an den homologen Reihen der Alkyljodide und der Grenzkohlenwasserstoffe sich zu zeigen schien. Die Differenzen der Molecularvolume homologer Verbindungen bleiben in weiterem Umfange und mit grösserer Annäherung constant, wenn man bei gleichen Temperaturen vergleicht. Bei den Siedepunkten wachsen sie stetig mit steigendem Kohlenstoffgehalte.

Die eben besprochenen Eigenschaften der Molecularvolume homologer Verbindungen zeigten sich in anderer Weise bereits im vorangehenden Paragraphen (S. 395 ff.), wo die Volumänderung bei der Umsetzung von Säuren und Alkoholen zu Aethern und Estern untersucht wurde. Bei dieser Umsetzung blieb das Gesammtvolum der Bestandtheile annähernd constant, wenn dasselbe bei 0⁰ gemessen wurde, während sich bei den Siedepunkten eine Volumvermehrung ergab, die mit dem Kohlenstoffgehalte der gebildeten Verbindungen stetig zunahm. Dies hängt eben damit zusammen, dass das Molecularvolum der homologen Aether und Ester bei den Siedepunkten um so rascher ansteigt, je höher das Moleculargewicht derselben wird, während bei 0⁰ das Molecularvolum der Aether und Ester, gleich dem der Säuren und der Alkohole, einfach proportional mit dem Kohlenstoffgehalte wächst.

An den Fettsäureestern lässt sich auch wieder sehr deutlich die schon öfter hervorgehobene Thatsache erkennen, dass die Molecularvolume der ersten Glieder homologer Reihen bei 0° mehr von einander abweichen, als alle übrigen. Da oben (S. 390, 391) bereits die Molecularvolume aller untersuchten Ester zusammengestellt sind, so genügt es, die in Betracht kommenden Differenzen anzuführen. In der folgenden Tabelle sind diese Differenzen zusammengestellt: für die Aethylester gegen die Methylester, für die Butylester gegen die Aethylester und für die Octylester gegen die Butylester, und zwar beziehen sich die Zahlen einer jeden Reihe auf die Ester derjenigen Säure, deren Formel in der ersten Spalte angegeben ist. — Die Molecularvolume der Methyl- und Aethylester verschiedener Fettsäuren differiren danach durchschnittlich um 18,1, schwankend zwischen 17,8 und 18,4. Für Ester derselben Säuren mit kohlenstoffreicheren Alkoholradicalen bleiben dagegen die Volumdifferenzen stets unter 16,8. Die Differenzen scheinen aber von dem Aethylester an noch nicht völlig constant zu sein. Denn im Durchschnitt steigt das Molecularvolum von den Aethylestern zu den Butylestern um 16,6 für jedes CH_2, und von den Butylestern zu den Octylestern um 16,3.

Volumdifferenzen der Fettsäureester bei 0°.

Säuren	Methyl — Aethylester	Aethyl — Butylester	Butyl — Octylester
CH_2O_2	18,4	33,5 = 2 × 16,8	64,9 = 4 × 16,2
$C_2H_4O_2$	18,3	33,5 = 2 × 16,8	65,6 = 4 × 16,4
$C_3H_6O_2$	18,3	33,2 = 2 × 16,6	65,2 = 4 × 16,3
$C_4H_8O_2$	17,8	33,3 = 2 × 16,6	65,1 = 4 × 16,3
$C_5H_{10}O_2$	17,9	33,1 = 2 × 16,5	64,9 = 4 × 16,2
$C_6H_{12}O$	18,2	32,8 = 2 × 16,4	65,6 = 4 × 16,4
$C_7H_{14}O_2$	17,9	32,8 = 2 × 16,4	65,0 = 4 × 16,2
$C_8H_{16}O_2$	17,8	32,8 = 2 × 16,4	64,9 = 4 × 16,2
Mittel . .	18,1	16,6	16,3
Alkohole	17,5	32,8 = 2 × 16,4	64,8 = 4 × 16,2

Etwas weniger deutlich sind die entsprechenden Unterschiede zu erkennen, wenn man sich in den Estern den Kohlenstoffgehalt der Säure wachsend denkt bei gleichem Alkoholradical. (Siehe die folgende Tabelle, die der obigen entsprechend eingerichtet ist.) Die Volumdifferenzen zwischen den Ameisensäure- und Essigsäureestern betragen durchschnittlich 16,8, zwischen den Essigsäure- und Buttersäureestern 16,7, und zwischen den Buttersäure- und Octylsäureestern 16,4 für je ein CH_2. Auch hier scheint also die Volumdifferenz um so grösser zu werden, je mehr man sich, in der homologen Reihe herabsteigend, den Anfangsgliedern nähert, für welche sie den grössten Werth erreicht. — Es sei hinzugefügt, dass dieselbe Erscheinung auch noch an den Fettsäuren und den Alkoholen selbst wahrzunehmen ist. Denn es beträgt die Differenz der Molecularvolume

für ein CH_2 zwischen Essigsäure und Buttersäure durchschnittlich 17,0, zwischen Buttersäure und Octylsäure 16,3, und ebenso zwischen Aethyl- und Butylalkohol 16,4 und zwischen Butyl- und Octylalkohol 16,2.

Volumdifferenzen der Fettsäureester bei 0°.

Alkyl	Ameisensäure — Essigsäureester	Essigsäure — Buttersäureester	Buttersäure — Octylsäureester
CH_3	16,8	34,1 = 2 × 17,0	65,6 = 4 × 16,4
C_2H_5	16,7	33,6 = 2 × 16,8	65,6 = 4 × 16,4
C_3H_7	17,0	33,4 = 2 × 16,7	65,5 = 4 × 16,4
C_4H_9	16,7	33,4 = 2 × 16,7	65,1 = 4 × 16,3
C_5H_{11}	16,7	33,5 = 2 × 16,7	—
C_6H_{13}	16,9	33,1 = 2 × 16,5	—
C_7H_{15}	16,5	33,0 = 2 × 16,5	65,5 = 4 × 16,4
C_8H_{17}	17,4	32,9 = 2 × 16,4	64,9 = 4 × 16,2
Mittel	16,8	16,7	16,4
Differenz der Säuren	18,1	34,0 = 2 × 17,0	65,1 = 4 × 16,3

Volumdifferenzen homologer Aether bei 0°.

Gemeinsames Radical	Methyl — Aethyl	Aethyl — Butyl	Butyl — Octyl
CH_3	—	32,4 = 2 × 16,2	64,3 = 4 × 16,1
C_2H_5	17,7	32,2 = 2 × 16,1	64,4 = 4 × 16,1
C_3H_7	17,6	32,5 = 2 × 16,2	64,6 = 4 × 16,1
C_4H_9	17,5	32,4 = 2 × 16,2	65,1 = 4 × 16,3
C_7H_{15}	17,7	33,1 = 2 × 16,5	64,2 = 4 × 16,0
C_8H_{17}	17,6	33,1 = 2 × 16,5	64,4 = 4 × 16,1
Mittel	17,6	16,3	16,1
C_6H_5	17,3	33,6 = 2 × 16,8	65,4 = 4 × 16,3
C_7H_7 [1]	17,5	33,3 = 2 × 16,8	64,9 = 4 × 16,2
$C_{10}H_{13}$ [2]	18,6	32,4 = 2 × 16,2	66,9 = 4 × 16,7
Mittel	17,8	16,5	16,4

Wenn man ferner die homologen Alkyläther und Phenoläther in derselben Weise zusammenstellt, wie es oben für die Ester der Fettsäuren geschehen, so bemerkt man gleichfalls eine ähnliche Abnahme der Volumdifferenzen bei den Anfangsgliedern der Reihen. — Endlich können die Molecularvolume einiger Ester zweibasischer Säuren, der Oxalsäure und der Bernsteinsäure, zusammengestellt werden, um wiederum zu zeigen, dass auch bei diesen die Differenzen jedesmal am grössten sind, wenn Methyl in Aethyl übergeht (s. Tabelle a. f. S.).

[1] Metakresoläther. — [2] Thymoläther.

Alkyle	Homologe Ester der Oxalsäure					
	Mol.-Vol.	Differenz	Mol.-Vol.	Differenz	Mol.-Vol.	Differenz
	bei 0°		bei 100°		bei den Siedep.	
Dimethyl	94,9	19,0	106,5	20,8	116,7	22,4
Methyl-Aethyl	113,9	18,2	127,3	19,1	139,1	27,0
Diäthyl	132,1		146,4		166,1	
Aethyl-Propyl	—	2 × 17,5	—	2 × 19,7	—	2 × 24,7
Dipropyl	167,2	2 × 16,2	185,9	2 × 17,1	215,4	2 × 21,7
Propyl-Butyl	—		—		—	
Dibutyl	199,6	16,9	220,1	17,8	258,4	26,5
Aethyl-Heptyl	216,5	17,3	237,9	19,0	284,9	30,8
Propyl-Heptyl	233,8	16,5	256,9	17,7	315,7	24,7
Propyl-Octyl	250,3		274,6		340,4	
Diheptyl	—		—		—	
	Homologe Ester der Bernsteinsäure.					
Dimethyl	128,2	17,9	142,3	19,6	159,7	24,9
Methyl-Aethyl	146,1	17,7	161,9	21,2	184,6	25,3
Diäthyl	163,8	16,8	182,1	17,3	209,9	20,3
Aethyl-Propyl	180,6	17,2	199,4	18,6	230,2	27,6
Dipropyl	197,8	15,4	218,0	16,5	257,8	20,0
Propyl-Butyl	213,2		234,5		277,8	
Dibutyl	—	2 × 16,9	—	2 × 18,1	—	2 × 27,2
Aethyl-Heptyl	247,1		270,7		332,3	
Propyl-Heptyl	—	5 × 16,4	—	5 × 17,5	—	5 × 25,5
Propyl-Octyl	—		—		—	
Diheptyl	329,1		358,2		459,6	

Die erörterte Erscheinung ist demnach eine sehr allgemeine: bei den Fettsäuren, den Alkoholen, den Aethern und Estern jeder Art, und bei den Alkyljodiden ergab sich die Differenz der Molecularvolume am grössten für die beiden niedrigsten Homologen und weiterhin noch in geringerem Maasse abnehmend bis zu höherem Kohlenstoffgehalte. Dies entspricht der bekannten Thatsache, dass auch in chemischer Beziehung die Anfangsglieder homologer Reihen häufig von den höheren Homologen abweichen, so z. B. sehr deutlich die Ameisensäure. Jene Erscheinung ist aber nur zu erkennen, wenn man die Molecularvolume bei gleichen Temperaturen vergleicht; bei den Siedepunkten ist dieselbe durch andere Einflüsse verwischt.

Homologe Verbindungen kann man sich aus einander entstanden denken durch Vertauschung von Wasserstoff, der an Kohlenstoff gebunden ist, gegen CH_3. Die erörterte Regelmässigkeit lässt sich alsdann dahin deuten, dass durch jene Vertauschung das Molecularvolum um so mehr vergrössert wird, je näher der vertretene Wasserstoff an diejenigen Bestandtheile herantritt, welche den Charakter der betreffenden homologen Verbindungen bestimmt, d. i. an das Sauerstoffatom in den Alkoholen und Alkyläthern, an das Carboxyl in den Säuren und Estern, oder an das Jod

in den Alkyljodiden. Man muss danach wiederum vermuthen, dass durch die Nähe dieser Bestandtheile die grössere Volumdifferenz verursacht werde (vergl. S. 386 und 404).

Durch diese Bemerkung kommt man, im Anschluss an die Vergleichung der Homologen, zu der Frage, wie gross die Volumdifferenz sein werde, wenn der Hydroxylwasserstoff der Säuren und Alkohole, der direct an Sauerstoff gebunden ist, durch CH_3 vertreten wird. Die Antwort ergiebt sich leicht durch Vergleichung der Säuren und Alkohole mit den entsprechenden Methyläthern.

Die Differenzen der Molecularvolume solcher Verbindungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es ist daraus zunächst zu ersehen, dass dieselben bei den Siedepunkten stark veränderlich erscheinen. Bei 0^0 bleiben sie dagegen in jeder Reihe annähernd constant; sie sind aber nicht gleich gross in den verschiedenen Reihen. Das Molecularvolum nimmt durch den Austausch des Hydroxylwasserstoffs gegen CH_3 zu: in den Alkoholen um 25,1, in den Phenolen um 20,4 und in den Fettsäuren um 21,2 durchschnittlich. Die Zunahme ist also stets beträchtlich grösser, als in irgend einem Falle zwischen homologen Verbindungen, trotzdem der Unterschied in der Zusammensetzung hier wie dort der gleiche ist.

Austausch von CH_3 gegen Hydroxylwasserstoff.

In	Volumdifferenz		In	Volumdifferenz	
	bei 0^0	bei den Siedep.		bei 0^0	bei den Siedep.
C_2H_5OH	25,7	21,7	$CHO.OH$ . . .	22,8	21,7
C_3H_7OH	25,6	23,8	$C_2H_3O.OH$ . .	21,7	19,4
C_4H_9OH	25,3	25,4	$C_3H_5O.OH$ . .	20,5	18,9
$C_7H_{15}OH$	24,3	26,7	$C_4H_7O.OH$ . .	20,8	18,5
$C_8H_{17}OH$	24,6	29,5	$C_5H_9O.OH$ . .	20,8	19,2
Mittel	25,1	—	$C_6H_{11}O.OH$ . .	21,0	19,6
C_6H_5OH	19,5	23,4	$C_7H_{13}O.OH$ . .	20,7	22,0
C_7H_7OH[1]) . . .	20,5	24,5	$C_8H_{15}O.OH$ . .	21,3	22,5
$C_{10}H_{13}OH$[2]) . .	21,1	25,4	$C_9H_{17}O.OH$ . .	21,7	—
Mittel	20,4	—		21,2	—

Den Methylalkohol kann man sich gleichfalls durch Austausch von CH_3 gegen *ein* Wasserstoffatom in dem *Wasser* entstanden denken. Das Molecularvolum würde durch diese Umsetzung bei 0^0 um $39{,}4 - 18{,}0 = 21{,}4$ wachsen, d. i. ungefähr ebenso viel, als wenn der Hydroxylwasserstoff der Fettsäuren oder der Phenole durch CH_3 ersetzt wird, während die Vertretung des *zweiten* Wasserstoffatoms in dem Alkohol durch Methyl eine bedeutend grössere Volumzunahme verursacht.

[1]) Metakresol. — [2]) Thymol.

Stellt man nun die verschiedenen Werthe der Volumdifferenz zusammen, welche nach den bisherigen Vergleichungen dem Unterschiede in der Zusammensetzung von CH_2 unter verschiedenen Umständen bei 0^0 entsprechen, so ergiebt sich Folgendes: Das Molecularvolum vergrössert sich um 20 bis 25, wenn an Sauerstoff gebundener Wasserstoff (in dem Wasser, den Fettsäuren, den Phenolen oder den Alkoholen) durch CH_3 ersetzt wird — um ca. 18, wenn an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff ersetzt wird, in dessen Nähe sich Sauerstoff oder Halogene befinden (z. B. der Wasserstoff der Ameisensäure, welcher an CO gebunden ist, oder ein Wasserstoffatom desjenigen Methyls, welches in den Methyl-Aethern und -Estern mit Sauerstoff, oder in dem Methyljodid mit Jod verbunden ist), — und endlich um 16 bis 17, wenn an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff vertreten wird, der von anderen Bestandtheilen weiter absteht (normale Homologe). Es bestätigt sich also die Vermuthung, dass die grössere Volumzunahme allgemein durch die Nähe derjenigen Bestandtheile verursacht wird, welche neben Kohlenstoff und Wasserstoff zugegen sind. Dazu sei bemerkt, dass diese Bestandtheile in allen bisher verglichenen Verbindungen negativer Natur waren.

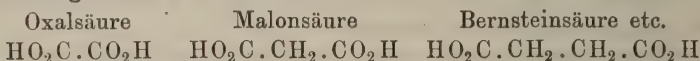
Mit diesem Ergebniss steht auch die früher (S. 410; vergl. auch bezüglich der Olefine S. 421) constatirte Thatsache in bestem Einklang, dass die Volumdifferenzen in der Reihe der Paraffine durchschnittlich kleiner sind als in anderen Reihen: Die Paraffine enthalten überhaupt keine anderen Bestandtheile ausser Kohlenstoff und Wasserstoff.

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich der Hauptsache nach auf homologe Verbindungen mit normaler Constitution, d. h. mit unverzweigter Kette der Kohlenstoffatome. Wenn aber H gegen CH_3 in der Art vertauscht wird, dass eine neue Seitenkette entsteht, so ist doch der Unterschied in der empirischen Formel wieder CH_2, wie in den normalen homologen Reihen. Wie gross nun in diesem Falle die entsprechende Volumdifferenz sein wird, ergiebt sich leicht aus dem, was in § 11 über die Molecularvolume isomerer Verbindungen mit ungleicher Structur gesagt wurde.

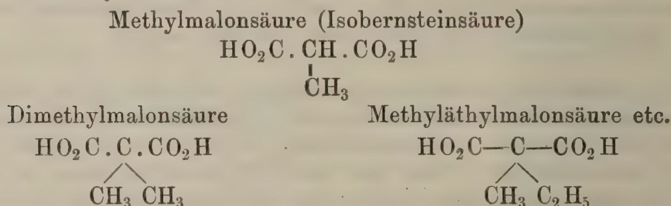
Die Isoverbindungen der Fettreihe leiten sich aus normalen Verbindungen, die ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten, dadurch ab, dass Wasserstoff an einem Kohlenstoffatom, welches bereits einmal Methyl gebunden hält, gegen CH_3 ausgetauscht wird; es entsteht so die Atomgruppe $-CH(CH_3)_2$, statt $-CH_2.CH_2.CH_3$, welche in der entsprechenden normalen Verbindung enthalten wäre. Die Volumzunahme, welche diesem Vorgange entspricht, muss überall grösser als die Differenz zwischen zwei normalen Verbindungen sein, wo das Molecularvolum der betreffenden Isoverbindung grösser ist als das Molecularvolum der gleich zusammengesetzten normalen Verbindung, also z. B. für den Alkohol und die Halogenverbindungen des Isopropyls, für die Isobuttersäure, und überhaupt für die grosse Mehrzahl aller Isoverbindungen, die in der Tabelle auf Seite 33 mit den gleich zusammengesetzten normalen verglichen worden sind. In allen diesen Fällen nimmt das für H eintretende CH_3 grösseres Volum in Anspruch, wenn das vertretene H an ein C-Atom gebunden ist, welches bereits einmal CH_3 gebunden enthält. Man kann jedoch bemerken, dass der Unterschied undeutlicher wird, wenn bei

grösserem Kohlenstoffgehalte jene Substitution weiter ab von anderen Bestandtheilen vor sich geht. In den Kohlenwasserstoffen, welche andere Bestandtheile gar nicht enthalten, zeigt sich zuweilen sogar eine Abweichung in entgegengesetztem Sinne; das Diisopropyl hat kleineres Molecularvolum als das normale Dipropyl. — Auch dieser Unterschied scheint demnach von der Nähe dritter Bestandtheile abhängig zu sein. Freilich müsste man unter dieser Voraussetzung annehmen, dass die stickstoffhaltige Atomgruppe $N.C_6H_5$ in entgegengesetztem Sinne wirkt wie Sauerstoff und andere negative Bestandtheile, da Diisopropylanilin ebenfalls ausnahmsweise kleineres Molecularvolum besitzt als Normaldipropylanilin. Die Frage verdient noch nähere Untersuchung.

In der Reihe der Oxalsäure kann die Vergrösserung des Kohlenstoffgehaltes von der Malonsäure an ebenfalls auf zweierlei Art stattfinden: erstens, indem CH_2 in die Kette der Kohlenstoffatome zwischen die beiden Carboxylgruppen eingeschaltet wird. So entstehen die normalen Verbindungen:



Oder zweitens, indem ein an Kohlenstoff gebundenes H durch CH_3, oder durch höhere Alkyle, ersetzt wird, z. B.:



Welchen Einfluss nun diese Verschiedenheit der Structur auf das Molecularvolum ausübt, kann zwar an den Säuren selbst, die nicht flüssig sind, nicht untersucht werden, wohl aber an den Aethylestern derselben, für welche hinreichende Beobachtungen vorliegen, wenigstens für gleiche Temperaturen (Wiens). Die Zusammenstellung derselben zeigt, dass durch die Einschaltung von CH_2 die Molecularvolume jener Ester von der Oxalsäure bis zu der Sebacinsäure jedesmal um einen annähernd constanten Betrag, zwischen 16 und 17 bei 0^0, zunimmt, d. i. eine Zunahme, die mit dem Mittelwerth für die höheren Homologen anderer Reihen gut übereinstimmt.

Diäthylester der Oxalsäurereihe.

		Mol.-Vol. bei 0^0	Differenz bei 0^0	Mol.-Vol. bei den Siedep.	Differenz bei den Siedep.
Oxalsäure	$C_2O_4(C_2H_5)_2$	132,1		166,1	
Malonsäure . . .	$C_3H_2O_4(C_2H_5)_2$	148,3	16,2	185,1	19,0
Bernsteinsäure . .	$C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$	163,8	15,5	209,9	24,8
Glutarsäure . . .	$C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$	179,8	16,0	—	
Korksäure	$C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$	228,0	$3 \times 16,1$	—	
Sebacinsäure . . .	$C_{10}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$	262,1	$2 \times 17,0$	—	

Wenn aber Wasserstoff durch CH_3 in der Weise vertreten wird, dass eine neue Seitenkette entsteht, dann ist die Volumdifferenz stets grösser. Dies zeigt sich am deutlichsten beim Vergleich der isomeren Verbindungen, welche sich auf die eine oder die andere Art bilden.

Diäthyläther der	Mol.-Vol. bei 0°	Differenz bei 0°
Bernsteinsäure	163,8	3,2
Methylmalonsäure	167,0	
Aethylmalonsäure	182,7	2,3
Dimethylmalonsäure . . .	185,0	
Propylmalonsäure	200,4	2,2
Methyläthylmalonsäure .	202,6	

Die Anheftung von CH_3 als neue Seitenkette bedingt also auch in diesem Falle eine grössere Volumzunahme, als die Einschaltung von CH_2 zwischen zwei Kohlenstoffatome einer normalen Kette. Man darf aber, wie schon oben bemerkt, nicht schliessen, dass dies allgemein gelte. Es mag in dieser Beziehung noch daran erinnert sein, dass bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen die Anzahl der Seitenketten an dem Benzolkern keinen erkennbaren Einfluss auf das Molecularvolum ausübt. Werden diese in homologe Reihen zusammengestellt, so ergeben sich dieselben Volumdifferenzen, mag der hinzukommende Kohlenstoff an eine vorhandene Seitenkette, oder an den Benzolkern selbst als neue Seitenkette angeheftet erscheinen. Der Unterschied gegenüber dem Verhalten in der Oxalsäurereihe könnte auch hier dadurch erklärt werden, dass keine anderen (negativen) Bestandtheile ausser Kohlenstoff und Wasserstoff zugegen sind.

	Formel	Mol.-Vol. bei 0°	Differenz bei 0°	Mol.-Vol. bei den Siedep.	Differenz bei den Siedep.
Benzol	C_6H_6	86,7		95,9	
			17,7		22,0
Toluol	$C_6H_5(CH_3)$	104,4		117,9	
			15,8		21,9
Xylol	$C_6H_4(CH_3)_2$	120,2		139,8	
			16,5		22,6
Mesitylen	$C_6H_3(CH_3)_3$	136,7		162,4	
Benzol	C_6H_6	86,7		95,9	
			17,7		22,0
Toluol	$C_6H_5(CH_3)$	104,4		117,9	
			15,6		21,0
Aethylbenzol . . .	$C_6H_5(C_2H_5)$	120,0		138,9	
			16,5		22,9
Propylbenzol . . .	$C_6H_5(C_3H_7)$	136,5		161,8	
			14,7		22,7
Cymol	$C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$	151,2		184,5	

Fasst man nun nochmals die Resultate der in diesem Paragraphen angestellten Vergleichungen zusammen, so kann man sagen, dass bei gleichen Temperaturen einem Unterschied in der Zusammensetzung von CH_2 ein annähernd constanter Unterschied der

Molecularvolume entspricht, sobald man sich jenen Unterschied in der Zusammensetzung durch Einschaltung von CH_2 in eine schon vorhandene Kette von Kohlenstoffatomen entstanden denken kann. Die Volumdifferenz beträgt in diesem Falle bei 0° stets zwischen 16 und 17, mit geringen Schwankungen, die von der Natur der verglichenen Verbindungen und von dem Kohlenstoffgehalte derselben abhängen. Grössere Volumdifferenzen zeigen sich nur bei Verbindungen, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch andere (negative) Bestandtheile enthalten, und zwar regelmässig dann, wenn in der Nähe jener Bestandtheile, oder an denselben, Wasserstoff durch CH_3 ersetzt wird, so dass eine neue Kette von Kohlenstoffatomen beginnt. Verzweigung der Kohlenkette bedingt für sich allein noch nicht grösseres Molecularvolum, sondern nur dann, wenn eine Seitenkette unter dem Einfluss negativer Bestandtheile angesetzt ist.

Bei den Siedepunkten ist von dieser Gesetzmässigkeit nichts zu erkennen. Die Volumdifferenzen sind mit geringerer Annäherung constant, als bei gleichen Temperaturen; sie wachsen überdies regelmässig mit steigendem Kohlenstoffgehalte, in allen Reihen, die man höher hinauf verfolgen kann. Dieser Umstand wird sich in allen Fällen störend fühlbar machen, wo Verbindungen mit ungleichem Kohlenstoffgehalte verglichen werden. Die Volumbeziehungen, welche sich aus einer solchen Vergleichung ergeben, müssen mit dem Kohlenstoffgehalte veränderlich sein. Diese Erscheinung, die sich an dem Beispiel der Esterbildung deutlich gezeigt hat (S. 397), ist nach den Erfahrungen an den homologen Reihen in allen ähnlichen Fällen zu erwarten. Bei gleichen Temperaturen werden die Volumbeziehungen von solcher Veränderlichkeit weit weniger getroffen; sie sind fast gänzlich unabhängig von dem Kohlenstoffgehalte der verglichenen Verbindungen, sobald man die Anfangsglieder der homologen Reihen ausschliesst, und zwar mit derselben Annäherung, mit welcher die Volumdifferenzen in jeder homologen Reihe und von einer Reihe zur anderen bei gleichen Temperaturen constant bleiben. Zweifellos ist durch diesen Umstand die Volumvergleichung bei gleichen Temperaturen derjenigen bei den Siedepunkten überlegen.

Es erübrigt noch, eine homologe Reihe näher zu betrachten, die ein besonderes Interesse bezüglich der Frage bietet, welche Art der Vergleichung besseren Einblick in die Beziehungen zwischen der Raumerfüllung einerseits und der chemischen Zusammensetzung und Constitution andererseits gewähren kann. Es ist dies die Reihe der Homologen des Aethylens oder der Olefine. Die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe dieser Reihe lässt sich durch die allgemeine Formel $C_n H_{2n}$ oder nCH_2 ausdrücken. Wenn man daher annehmen dürfte, dass CH_2 jedesmal den gleichen Raum einnähme, wie auch C und H gebunden sein mögen, so müsste in der Reihe der Olefine nicht nur die Differenz zwischen zwei auf einander folgenden Homologen constant, sondern auch das Molecularvolum eines jeden Gliedes der Reihe mit n Kohlenstoffatomen gleich n mal jener Differenz sein. Die folgende Tabelle zeigt nun, wie sich die Volumverhältnisse bei 0° und bei den Siedepunkten wirklich gestalten. Es sind darin Mittelwerthe aus mehreren Beobachtungen angegeben, die sich zum Theil auf Isomere beziehen, die aber unter ein-

ander nicht mehr von einander abweichen, als die Beobachtungsfehler ausmachen können.

Homologe Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$.

	Specif. Gewicht	Mol.-Vol.	Differenz	Ueberschuss	Mol.-Vol.	Differenz
	bei 0°				bei den Siedep.	
C_4H_8	0,6223	89,8		26,2	89,9 = 4 × 22,5	
C_5H_{10}	0,6716	104,3	14,5	24,8	110,2 = 5 × 22,0	20,3
C_6H_{12}	0,7037	119,1	14,8	23,7	131,3 = 6 × 21,9	21,1
C_7H_{14}	0,7174	136,3	17,2	25,0	154,1 = 7 × 22,0	22,8
C_8H_{16}	0,7380	151,5	15,2	24,3	177,2 = 8 × 22,2	23,1
$C_{12}H_{24}$	0,7730	217,3	2 × 16,5	26,5	— —	—
	Mittel		15,9	25,1	21,8	

Bei den Siedepunkten steigen hiernach die Volumdifferenzen der homologen Olefine langsam an, wie sich dies in allen höher hinauf verfolgten Reihen gezeigt hat. Der Mittelwerth bis zu C_8H_{16} beträgt annähernd ebenso viel wie in anderen Reihen, nämlich 21,8, und die einzelnen Molecularvolume selbst sind annähernd Vielfache dieses Mittelwerthes, wie in der Tabelle zu ersehen ist. Bei den Siedepunkten scheint also wirklich jedes CH_2 in den Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n}$ gleich grosses Volum einzunehmen.

Die Vergleichung bei Null Grad ergiebt dagegen ein anderes Bild. Die Volumdifferenzen auf einander folgender Homologen haben ungefähr dieselbe Grösse wie in der Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe; sie betragen im Mittel 15,9, anfänglich etwas ansteigend. Die einzelnen Molecularvolume für $C_n H_{2n}$ sind jedoch bedeutend grösser als n mal jener Mittelwerth. Der Ueberschuss ist in der Tabelle angegeben; er ist annähernd constant und beträgt im Durchschnitt 25.

Wenn in den Olefinen jedes CH_2 den gleichen Raum δ einnehmen würde, und wenn folglich das Molecularvolum von $C_n H_{2n} = n.\delta$ wäre, so müsste das specifische Gewicht $d = n.14/n.\delta = 14/\delta$ sein, d. h. gleich einer Constanten. An den specifischen Gewichten kann man daher gleichfalls deutlich und unmittelbar ersehen, dass jene Beziehung bei 0° nicht besteht. Denn die specifischen Gewichte, die in der Tabelle angegeben sind, nehmen mit steigendem Kohlenstoffgehalte stark und regelmässig zu.

Die Volumverhältnisse in der Reihe der Olefine gestalten sich also einfacher bei den Siedepunkten; es muss aber behauptet werden, dass der Befund bei Null Grad besser mit den herrschenden Ansichten über die Constitution jener Kohlenwasserstoffe übereinstimmt. Man kann sich die höheren Olefine aus dem Aethylen abgeleitet denken durch Austausch von H gegen CH_3 oder höhere Alkyle; sie enthalten alle, wie das Aethylen selbst, zwei C-Atome, die niedriger gesättigt und in anderer Art (durch sogenannte doppelte Bindung) vereinigt sind, als die übrigen Kohlenstoffatome. Da nun aus der Vergleichung isomerer Verbindungen hervorging (§ 11), dass gerade die

ungleiche Bindung der Atome in der Regel bedeutenden Einfluss auf die Raumerfüllung hat, so durfte man erwarten, dass ein solcher Einfluss unter geeigneten Bedingungen auch an den Homologen des Aethylens wahrzunehmen sein werde. Bei den Siedepunkten zeigt sich aber nichts von diesem Einfluss; jedes CH_2 scheint gleich viel zu dem gesammten Molecularvolum beizutragen. Bei 0^0 dagegen bemerkt man, dass zwar jedes neu hinzukommende CH_2, wie in anderen homologen Reihen, einen constanten Zuwachs des Molecularvolums bedingt; das ganze Molecularvolum ist jedoch nicht gleich n mal jenem Volumzuwachs, sondern durchschnittlich um circa 25 Einheiten grösser. Bei 0^0 macht sich also die Bindungsart der Kohlenstoffatome in der Raumerfüllung bemerklich. In der Atomgruppe $CH_2:CH_2$ mit doppelter Bindung, die in den niedrigsten Homologen der Aethylenreihe bereits vorhanden ist, nimmt jedes CH_2 grösseren Raum ein, als alle folgenden CH_2-Gruppen, die durch Austausch von H gegen CH_3 eingeführt werden.

Daraus folgt nun, dass die Sättigung einer Verbindung der Aethylenreihe, wobei die Doppelbindung in eine einfache übergeht, bei gleichbleibender Temperatur von einer Volumverminderung um ca. 25 Einheiten begleitet sein muss. Dieser Schluss findet sich bereits in dem vorangehenden Paragraphen bestätigt. Bei allen dort betrachteten Sättigungsvorgängen verminderte sich in der That das Gesammtvolum der betheiligten Stoffe, und zwar gerade um ca. 25 Einheiten bei 0^0, wenn keine störenden Nebenumstände mitwirkten (S. 404).

Hier wie dort macht sich aber der Einfluss der Doppelbindung auf das Molecularvolum nur dann geltend, wenn man die Volume bei 0^0 (oder allgemeiner bei gleichen Temperaturen) vergleicht; bei den Siedepunkten ist nichts mehr davon zu erkennen. Der Grund dieser Erscheinung liegt offenbar darin, dass man bei den Siedepunkten unter verwickelteren Bedingungen vergleicht. Diejenigen Eigenthümlichkeiten der chemischen Constitution, welche auf das Molecularvolum wirken, üben stets auch auf den Siedepunkt Einfluss aus, und zwar hat sich schon bei früherer Gelegenheit (§ 11, S. 383 ff.) gezeigt, dass eine Volumzunahme in der Regel mit einer Erniedrigung des Siedepunktes correspondirt. Darf man hiernach annehmen, dass die Siedepunkte der Olefine relativ niedrig liegen (dieselben sind ungefähr gleich den Siedepunkten der Paraffine mit gleichem Kohlenstoffgehalte), so wird es verständlich, dass der Ueberschuss des Molecularvolums über das Volum von $n\,CH_2$ bei den Siedepunkten verkleinert erscheint. Bemerkenswerth bleibt aber allerdings bei dieser Auffassung der Sachlage, dass der Einfluss auf den Siedepunkt gerade genügt, um den Einfluss auf das Molecularvolum merklich aufzuheben.

14. Die Volumdifferenz homologer Verbindungen, von welcher im vorangehenden Paragraphen die Rede war, kann, so weit sie constant ist, als Volum der Atomgruppe CH_2 in flüssigen Verbindungen angesehen werden. Aus dieser Auffassung entspringt nun die weitere Frage, welchen Antheil der Wasserstoff und welchen der Kohlenstoff an diesem Volum haben. Die Antwort schien sich sehr einfach aus der Bemerkung zu ergeben, dass in gewissen Fällen, wenn man bei den Siedepunkten vergleicht, das Molecularvolum ungeändert bleibt, wenn C gegen H_2 vertauscht wird. Wenn diese Regel verallgemeinert werden dürfte,

so könnte daraus unmittelbar geschlossen werden, dass H_2 denselben Raum einnimmt wie C, und zwar je die Hälfte des Volums von CH_2 (Kopp).

Die erwähnte Regelmässigkeit zeigte sich beim Vergleiche von Benzolderivaten mit entsprechenden Derivaten der Grenzkohlenwasserstoffe, deren Molecularformel 2 C weniger, statt dessen aber 4 H mehr enthält. Es soll zunächst an einer Reihe von Beispielen gezeigt werden, mit welcher Annäherung die Molecularvolume solcher Verbindungen gleich gross sind:

Benzolderivate und Grenzverbindungen.

	Formel	Mol.-Vol. bei 0°	Diff. bei 0°	Mol.-Vol. bei den Siedep.	Diff. bei den Siedep.
Butan Benzol	C_4H_{10} C_6H_6	96,5 86,7	10,0	96,5 95,7	+ 0,8
Pentan Toluol	C_5H_{12} C_7H_8	112,4 104,4	8,0	117,2 117,9	— 0,7
Hexan Aethylbenzol	C_6H_{14} C_8H_{10}	127,3 120,0	7,3	140,0 138,9	+ 1,1
Heptan Propylbenzol	C_7H_{16} C_9H_{12}	142,7 136,5	6,2	162,6 161,8	+ 0,8
Octan Cymol	C_8H_{18} $C_{10}H_{14}$	158,3 152,4	5,9	186,3 184,5	+ 1,8
Butylalkohol Phenol	$C_4H_{10}O$ C_6H_6O	89,7 87,1	2,6	101,8 101,8	0
Butyläthyläther Phenoläthyläther	$C_6H_{14}O$ $C_8H_{10}O$	132,5 123,9	8,6	150,1 148,9	+ 1,2
Butyloctyläther Phenoloctyläther	$C_{12}H_{26}O$ $C_{14}H_{22}O$	230,0 222,9	7,1	295,7 296,1	— 0,4
Amylalkohol Benzylalkohol	$C_5H_{12}O$ C_7H_8O	106,0 101,9	4,1	123,4 123,7	— 0,3
Valeraldehyd Benzaldehyd	$C_5H_{10}O$ C_7H_6O	104,8 99,5	5,3	118,5 117,9	+ 0,6
Valeriansäure Benzoësäure	$C_5H_{10}O_2$ $C_7H_6O_2$	— —	—	129,9 126,9	+ 3,0
Aethylvalerat Aethylbenzoat	$C_7H_{14}O_2$ $C_9H_{10}O_2$	145,1 140,4	4,7	174,5 174,2	+ 0,3
Butylamin Anilin	$C_4H_{11}N$ C_6H_7N	97,7 89,6	8,1	106,2 106,1	+ 0,1

Die Zusammenstellung lehrt, dass in der That bei den Siedepunkten Benzolderivate und Grenzverbindungen sehr nahe gleiches Molecularvolum haben, wenn ihre Molecularformeln sich in der Weise unterscheiden, dass die ersteren 2 C mehr und 4 H weniger enthalten. Die Abweichungen können in den meisten Fällen vernachlässigt werden, da

sie kaum 1 Proc. erreichen. Durch Vertauschung von 2 C gegen 4 H wird also das Volum nicht geändert und man kann daher annehmen, dass C und H_2 in jenen Verbindungen denselben Raum einnehmen. Wenn CH_2 bei den Siedepunkten rund = 22 gesetzt wird, so würde das Volum von C = dem Volum von H_2 = 11 sein. Das Atomvolum des Wasserstoffs wäre 5,5, halb so gross als das des Kohlenstoffs.

Die Vergleichung bei Null Grad zeigt nicht dieselbe Regelmässigkeit. Die Molecularvolume der entsprechenden Verbindungen sind nicht gleich; auch scheinen die Unterschiede nicht überall gleich gross, doch nähern sie sich in den meisten Fällen einem Mittelwerthe von ca. 6. Um diesen Betrag ungefähr vermehrt sich das Molecularvolum bei 0^0, wenn in Benzolderivaten 2 C gegen 4 H vertauscht werden. Das Volum von H_2 wäre danach um ca. 3 grösser, als das Volum von C, und wenn CH_2 bei 0^0 gleich 16 gesetzt wird, so ergiebt sich das Volum von H_2 = 9,5 und von C = 6,5.

Benzolderivate und Grenzverbindungen mit gleichem Kohlenstoffgehalte.

	Formel	Mol.-Vol. bei 0^0	Diff. bei 0^0	Mol.-Vol. bei den Siedep.	Diff. bei den Siedep.
Hexan	C_6H_{14}	127,1	40,4	140,0	44,1
Benzol	C_6H_6	86,7		95,9	
Heptan	C_7H_{16}	142,5	38,1	162,6	44,7
Toluol	C_7H_8	104,4		117,9	
Octan	C_8H_8	158,3	38,3	186,3	47,4
Aethylbenzol	C_8H_{10}	120,0		138,9	
Hexylalkohol	$C_6H_{14}O$	122,3	35,2	146,0	44,2
Phenol	C_6H_6O	87,1		101,8	
Heptylalkohol	$C_7H_{16}O$	139,0	37,1	168,0	44,3
Benzylalkohol	C_7H_8O	101,9		123,7	
Aethylheptyläther	$C_9H_{20}O$	180,8	40,2	220,8	47,8
Aethylkresoläther	$C_9H_{12}O$	140,6		172,0	
Heptylsäure	$C_7H_{14}O_2$	—		174,2	47,3
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	—		126,9	
Aethylheptylat	$C_9H_{18}O_2$	177,9	37,5	221,9	47,7
Aethylbenzoat	$C_9H_{10}O_2$	140,4		174,2	
Hexylamin	$C_6H_{15}N$	129,3	39,7	—	—
Anilin	C_6H_7N	89,6		—	
Mittel der Differenzen			38,1		45,9

Zu denselben Resultaten kann man einfacher durch eine andere Art der Vergleichung gelangen, die zugleich den Vortheil bietet, dass sie im Folgenden auf andere Fälle ausgedehnt werden kann. Stellt man nämlich Benzolderivate und analoge Grenzverbindungen mit gleichem Kohlenstoffgehalte zusammen, so unterscheiden sich die

Molecularformeln derselben um 8 H oder 4 H_2, und die Volumdifferenzen geben somit unmittelbar das Vierfache des gesuchten Volums von H_2 in jenen Verbindungen. Diese Volumdifferenzen schwanken nun nach der obenstehenden Tabelle bei den Siedepunkten zwischen 44,1 und 47,8, und ihr Mittelwerth beträgt ca. 46 für 4 H_2; danach wäre das Volum von H_2 bei dem Siedepunkte = 11,5. Bei 0° betragen die Differenzen im Mittel ca. 38, schwankend zwischen 35,2 und 40,4; das Volum von H_2 wäre demnach bei 0° 9,5. Beide Zahlen stimmen mit den oben gefundenen überein, und für das Volum von C ergeben sich daraus gleichfalls die oben berechneten Werthe.

Die angeführten Zahlen waren lange Zeit unbestritten als Atomvolume von Wasserstoff und Kohlenstoff allgemein anerkannt (Kopp). Man berechnete, darauf gestützt, die Atomvolume weiterer Elemente, namentlich des Sauerstoffs, und konnte alsdann die Molecularvolume zahlreicher, flüssiger Verbindungen als Summe der Atomvolume ihrer Elementarbestandtheile voraus berechnen. Die Rechnung stimmte freilich mit späteren Beobachtungen nicht überall gut überein, und es war nicht ausgeschlossen, dass durch andere Annahmen über die Atomvolume gleiche oder gar bessere Uebereinstimmung hätte erzielt werden können. Aber die erreichte Annäherung schien befriedigend, weil man von vornherein keine vollkommene Uebereinstimmung erwartet hatte. Beträchtlichere Ausnahmen blieben späterer Erklärung vorbehalten.

Nun aber kennt man heute Thatsachen, welche unzweifelhaft beweisen, dass die Voraussetzungen jener Rechnungen willkürliche sind. Die Grösse jener Volumdifferenzen, welche das Atomvolum des Wasserstoffs bestimmen sollten, hängt nicht allein von dem Unterschiede in der Zusammensetzung, sondern in hohem Maasse von der Constitution der verglichenen Verbindungen ab. Wenn man statt Benzolderivate und Grenzverbindungen andere Verbindungen mit ungleichem Wasserstoffgehalt vergleicht, so ergeben sich andere Volumdifferenzen, die zum Theil sehr weit von den oben erhaltenen Werthen abweichen. Zur Uebersicht möge eine Anzahl Kohlenwasserstoffe mit 8 C und verschiedenem Wasserstoffgehalt zusammengestellt werden. (Ueber die letzte Differenz der Tabelle siehe am Ende dieses Paragraphen.)

	Formel	Mol.-Vol. bei 0°	Diff. für H_2 bei 0°	Mol.-Vol. bei den Siedep.	Diff. für H_2 bei den Siedep.
Phenylacetylen	C_8H_6	107,8		125,8	
			4,6		5,3
Phenyläthylen	C_8H_8	112,4		131,1	
			7,8		8,6
Xylol	C_8H_{10}	120,2		139,7	
			2 × 10,9		3 × 8,4
Octin	C_8H_{14}	142,1		—	
			1,2		
Xylolhydrür	C_8H_{16}	143,3		164,8	
			15,0		21,5
Octan	C_8H_{18}	158,3		186,3	
			34,7		6,7
Butan (2 × C_4H_{10})	C_8H_{20}	193,0		193,0	

Man sieht aus diesen Beispielen, dass demselben Unterschiede in der Zusammensetzung um H_2 fast in jedem Falle eine andere Volumdifferenz entspricht, und in keinem Falle finden sich gerade diejenigen Werthe

wieder, welche oben aus der Vergleichung von Benzolderivaten und Grenzverbindungen entsprungen sind, weder bei 0⁰, noch bei den Siedepunkten.

Welche dieser Zahlen den Vorzug verdient, kann a priori nicht entschieden werden; die grosse Verschiedenheit derselben macht es überhaupt sehr zweifelhaft, ob man auf dem eingeschlagenen Wege zu einem Werthe gelangen kann, der zuverlässig als Atomvolum des Wasserstoffs in seinen flüssigen Verbindungen angesehen werden darf. Zunächst wird die Frage zu entscheiden sein, ob die Grösse der Volumdifferenzen etwa in gesetzmässiger Beziehung zu den Aenderungen der Constitution steht, welche den Austritt des Wasserstoffs begleiten.

Wenn aus einer gesättigten Verbindung zwei Wasserstoffatome austreten, die zuvor an Kohlenstoff gebunden waren, so entsteht in der Regel eine sogenannte Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen. In dieser Weise unterscheiden sich die Kohlenwasserstoffe der Paraffin- und der Olefinreihe. Die entsprechenden Unterschiede der Molecularvolume zeigt die folgende Tabelle, in welcher die Kohlenwasserstoffe so zusammengestellt sind, dass man zugleich auch ersehen kann, wie sich das Molecularvolum ändert, wenn die Molecularformel um ein C vergrössert wird bei gleichbleibendem Wasserstoffgehalte.

Paraffine und Olefine.

	Bei 0^0			Bei den Siedepunkten		
	Mol.-Vol.	Diff. für		Mol.-Vol.	Diff. für	
		H_2	C		H_2	C
C_4H_8	89,8	6,7		89,9	6,6	
C_4H_{10}	96,5		7,8	96,5		14,7
C_5H_{10}	104,3	8,1		110,2	7,0	
C_5H_{12}	112,4		6,7	117,2		14,1
C_6H_{12}	119,1	8,1		131,3	8,7	
C_6H_{14}	127,2		9,1	140,0		14,1
C_7H_{14}	136,3	6,2		154,1	8,5	
C_7H_{16}	142,5		9,0	162,6		14,6
C_8H_{16}	151,5	6,8		177,2	9,1	
C_8H_{18}	158,3		—	186,3		—
$C_{12}H_{24}$	217,3	4,3		—	—	
$C_{12}H_{26}$	221,6			—		
	Mittel . . .	6,7	8,1		8,0	14,4

Die Differenzen der Molecularvolume für einen Unterschied in der Zusammensetzung um H_2 sind hiernach annähernd constant und betragen im Durchschnitt bei 0⁰ 6,7, und bei den Siedepunkten 8,0. Beide Werthe sind kleiner, als sie sich aus der Vergleichung von Benzolderivaten mit Grenzverbindungen ergeben hatten. Auch zeigen sich nicht gleich grosse Volumdifferenzen für H_2 und für C, wie man nach jener Vergleichung bei den Siedepunkten erwarten könnte; vielmehr bedingt die Vermehrung des Kohlenstoffgehaltes um ein C, namentlich bei den Siedepunkten, bedeutend grösseren Volumzuwachs. Es folgt daraus, was schon im Allgemeinen

ausgesprochen wurde, dass die Volumdifferenzen durch die specielle Natur der verglichenen Verbindungen beeinflusst sind. Noch deutlicher wird sich dies weiter unten zeigen.

Die Differenzen der Molecularvolume von Olefinen und Paraffinen mit gleichem Kohlenstoffgehalte sind auffallender Weise ungefähr ebenso gross bei 0^0 wie bei den Siedepunkten, während doch der analoge Unterschied zwischen den Olefinen und ihren Dibromiden unter verschiedenen Vergleichsbedingungen sehr weit verschieden gefunden wurde. Es ist nach den in § 12, S. 401, angeführten Beobachtungen bei den Siedepunkten die Differenz der Molecularvolume von $C_n H_{2n} Br_2$ und $C_n H_{2n}$

Allyl- und Acrylverbindungen.

	Formel	Mol.-Vol.	Diff. für		Mol.-Vol.	Diff. für	
			H_2	C		H_2	C
		bei 0^0			bei den Siedep.		
Propylalkohol	C_3H_8O	73,4	6,9		81,2	7,2	
Allylalkohol	C_3H_6O	66,5		10,6	74,0		11,7
Aethylalkohol	C_2H_6O	56,9			62,3		
Propylchlorid	C_3H_7Cl	85,9	6,4		91,4	6,7	
Allylchlorid	C_3H_5Cl	79,5		10,3	84,7		13,5
Aethylchlorid	C_2H_5Cl	69,8			71,2		
Propylbromid	C_3H_7Br	88,9	6,2		97,2	6,7	
Allylbromid	C_3H_5Br	82,7		9,8	90,5		13,6
Aethylbromid	C_2H_5Br	72,9			76,9		
Propyljodid	C_3H_7J	95,0	5,4		106,8	5,9	
Allyljodid	C_3H_5J	89,6		11,1	100,9		15,2
Aethyljodid	C_2H_5J	78,5			85,7		
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	111,9	5,3		128,3	6,9	
Allylacetat	$C_5H_8O_2$	106,6		11,7	121,4		15,3
Aethylacetat	$C_4H_8O_2$	94,9			106,1		
Propyläther	$(C_3H_7)_2O$	133,6	2 × 7,3		150,9	2 × 7,7	
Allyläther	$(C_3H_5)_2O$	118,9		2 × 9,3	135,5		2 × 14,6
Aethyläther	$(C_2H_5)_2O$	100,3			106,2		
Tripropylamin	$(C_3H_7)_3N$	185,7	3 × 6,3		222,1	3 × 7,3	
Triallylamin	$(C_3H_5)_3N$	166,9		3 × 10,3	200,3		—
Triäthylamin	$(C_2H_5)_3N$	136,1			—		
Propionsäure-Aethyläther	$C_5H_{10}O_2$	111,7	5,2		127,8	4,9	
Acrylsäure- „	$C_5H_8O_2$	106,5		11,6	122,9		16,8
Essigsäure- „	$C_4H_8O_2$	94,9			106,1		
Phenylpropions.- „	$C_{11}H_{14}O_2$	171,6	7,0		221,5	8,4	
Phenylacryls.- „	$C_{11}H_{12}O_2$	164,6			213,1		
Aethylenbromid	$C_2H_4Br_2$	84,9	4,2		97,5	6,4	
Acetylenbromid	$C_2H_2Br_2$	80,7		11,3	91,1		12,9
Methylenbromid	CH_2Br_2	69,4			78,2		
		Mittel . . .	6,2	10,5		7,0	14,3

annähernd gleich dem Molecularvolum des flüssigen Broms im freien Zustande, z. B.:

$C_6H_{12}Br_2$	. . . . . =	184,5
C_6H_{12}	. . . . . . =	131,3
Differenz	. . . =	53,2
Br_2	. . . . =	53,5

Danach kann man vermuthen, dass bei den Siedepunkten die Volumdifferenz von C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}, welche nach obiger Tabelle im Durchschnitt ca. 8 beträgt, das Volum des Wasserstoffs in seinen flüssigen Verbindungen darstelle (vergl. weiter unten). — Bei 0^0 hat dagegen dieselbe Differenz jedenfalls eine ganz andere Bedeutung. Denn es hat sich gezeigt (S. 404 und 422), dass der Uebergang ungesättigter Verbindungen der Aethylenreihe in den gesättigten Zustand jedesmal von einer sehr beträchtlichen Volumverminderung begleitet ist, unabhängig von der veränderten Zusammensetzung. Für die Kohlenwasserstoffe berechnete sich diese Volumverminderung auf ca. 25. Wenn sich nun jetzt zeigt, dass das Molecularvolum der Paraffine um durchschnittlich 6,7 grösser ist, als das Molecularvolum der Olefine mit gleichem Kohlenstoffgehalte, so folgt daraus, dass durch den Zutritt von H_2 im Ganzen eine Volumzunahme von etwa $25 + 6{,}7 = 31{,}7$ bei 0^0 bewirkt worden ist.

Diese überraschend grosse Zahl für das Volum des in die ungesättigten Verbindungen eintretenden Wasserstoffs ist auf den ersten Blick wenig wahrscheinlich, da sie fast doppelt so viel beträgt, als die Volumdifferenz für CH_2 in den homologen Reihen bei gleicher Temperatur. Indessen wird sich weiter unten zeigen, dass man noch auf anderen Wegen zu ähnlichen Werthen gelangt; alsdann wird auch deren Bedeutung näher besprochen werden.

Derselbe Unterschied in der Zusammensetzung und in der Constitution, wie zwischen Paraffinen und Olefinen, besteht auch zwischen Propyl-, Allyl- und Aethylverbindungen, oder zwischen Propionyl-, Acryl- und Acetylverbindungen. Dem entsprechend findet man auch die Volumdifferenzen für H_2 und für C ungefähr ebenso gross. Dieselben betragen nach obenstehender Tabelle (S. 427) für H_2 bei 0^0 6,3 und bei den Siedepunkten 7,0; völlige Gleichheit und Constanz ist um so weniger zu erwarten, als jedenfalls die Gegenwart dritter Bestandtheile neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch in diesem Falle von Einfluss auf das Molecularvolum sein wird.

Aus dem zuletzt erwähnten Grunde ergeben sich auch abweichende Differenzen, wenn nicht beide austretende Wasserstoffatome an Kohlenstoff gebunden waren, und wenn in Folge dessen mehrfache Bindungen nicht zwischen zwei Kohlenstoffatomen, sondern zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff oder Stickstoff entstehen. In solcher Weise unterscheiden sich z. B. die Alkohole und Aldehyde, oder die Amine und Nitrile von einander. Die Differenzen der Molecularvolume dieser Verbindungen, die einem Unterschiede in der Zusammensetzung von H_2 entsprechen, sind, wie die beistehenden Tabellen zeigen, im Allgemeinen kleiner, als für den Fall der Kohlenstoffdoppelbindung, sowohl bei 0^0 als

auch bei den Siedepunkten. Es bestätigt sich somit wiederum, dass die Volumdifferenz nicht allein durch das Volum des austretenden Wasserstoffs bestimmt sein kann. — Am nächsten kommt den früher gefundenen

Aldehyde und Alkohole.

	Formel	Mol.-Vol. (bei 0°)	Diff. (bei 0°)	Mol.-Vol. (bei den Siedep.)	Diff. (bei den Siedep.)
Aethylalkohol	C_2H_6O	56,9	2,6	62,3	5,9
Acetaldehyd	C_2H_4O	54,3		56,4	
Propylalkohol	C_3H_8O	73,2	3,4	81,3	5,9
Propionaldehyd	C_3H_6O	69,8		75,4	
Isopropylalkohol	C_3H_8O	75,0	3,6	82,8	5,6
Aceton	C_3H_6O	71,4		77,2	
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	90,6	2,9	102,1	5,6
Isobutyraldehyd	C_4H_8O	87,7		96,5	
Isoamylalkohol	$C_5H_{12}O$	106,4	1,9	123,3	4,8
Isovaleraldehyd	$C_5H_{10}O$	104,5		118,5	
Benzylalkohol	C_7H_8O	101,9	2,7	123,7	5,8
Benzaldehyd	C_7H_6O	99,2		117,9	
	Mittel		2,7		5,6

Werthen die Differenz zwischen Aminen und Nitrilen bei 0°; von dieser Bemerkung wird weiter unten Gebrauch gemacht werden (vergl. S. 434).

Amine und Nitrile.

	Formel	Mol.-Vol. (bei 0°)	Diff. (bei 0°)	Mol.-Vol. (bei den Siedep.)	Diff. (bei den Siedep.)
Propylamin	C_3H_9N	81,0	12,4	85,6	7,3
Propionitril	C_3H_5N	68,6		78,3	
Amylamin	$C_5H_{13}N$	113,3	11,6	126,8	7,1
Valeronitril	C_5H_9N	101,7		119,7	
Hexylamin	$C_6H_{15}N$	129,3	11,3	—	—
Capronitril	$C_6H_{11}N$	118,0		—	
	Mittel der Differenz		11,8 $= 2 \times 5,9$		7,2 $= 2 \times 3,6$

Im Ganzen bewegen sich die Volumdifferenzen der gesättigten Verbindungen gegen die nächst stehenden ungesättigten mit geringerem Wasserstoffgehalte in verhältnissmässig engen Grenzen, zumal, wenn man

sich auf den Fall der Kohlenstoffdoppelbindung beschränkt. Sie schwanken alsdann bei 0^0 etwa zwischen 4 und 8, und bei den Siedepunkten zwischen 5 und 9. Wesentlich dieselben Differenzen ergeben auch die wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe der Fettreihe. Die wenigen Beobachtungen, die über solche Verbindungen zusammengestellt werden können, reichen nicht aus, um zu entscheiden, ob etwa der Austritt eines zweiten H_2 eine andere Volumdifferenz bedingt, als der Austritt des ersten, oder ob es von Einfluss ist, wenn statt einer zweiten Doppelbindung eine dreifache (Acetylen-) Bindung hergestellt wird. Unter den in beistehender

	Formel	Mol.-Vol.	Diff.	Mol.-Vol.	Diff.
		bei 0^0		bei den Siedep.	
Hexan	C_6H_{14}	127,3		140,0	
Hexylen	C_6H_{12}	119,1	8,2	131,3	8,7
Diallyl	C_6H_{10}	115,9	3,2	126,1	5,2
Octan	C_8H_{18}	158,3		—	
Octylen	C_8H_{16}	151,5	6,8	—	—
Octin	C_8H_{14}	142,1	9,4	—	—
Pentan	C_5H_{12}	112,4		117,2	
Amylen	C_5H_{10}	104,2	8,2	110,2	7,0
Valerylen	C_5H_8	96,9	7,3	104,0	6,2
Phenyläthan	C_8H_{10}	120,0		138,9	
Phenyläthylen	C_8H_8	112,4	7,6	131,1	7,8
Phenylacetylen	C_8H_6	107,8	4,6	125,8	5,3

Tabelle aufgenommenen, ungesättigten Verbindungen, die um 4 H von den Grenzverbindungen abstehen, enthalten Diallyl und Octin zwei Doppelbindungen, Valerylen und Phenylacetylen dagegen eine dreifache Bindung.

In dieselben Grenzen fallen nun ferner auch diejenigen Volumdifferenzen, welche zwischen den Benzolkohlenwasserstoffen und den sogenannten Hydrüren derselben beobachtet werden. Die Benzolkohlenwasserstoffe nehmen bekanntlich unter geeigneten Umständen Wasserstoff auf und bilden höher gesättigte Verbindungen, die aber noch bis zu gewissem Grade den Charakter von Benzolderivaten haben, und sich leicht wieder in solche zurückverwandeln lassen. Man schliesst daraus, dass sie in ihrem Molecül noch den für die Benzolderivate charakteristischen Ring von sechs Kohlenstoffatomen enthalten. Daher geht auch die Wasserstoffaufnahme nicht bis zu voller Sättigung des Kohlenstoffs; die wasserstoffreichsten Hydrüre unterscheiden sich von den Grenzkohlenwasserstoffen noch um 2 H; sie sind isomer mit den Olefinen von gleichem Kohlenstoffgehalte.

Die Volumdifferenzen der Benzolkohlenwasserstoffe und der Hydrüre, welche 6 H mehr enthalten, betragen nach der folgenden Tabelle durchschnittlich 22,4, oder 7,5 für ein H_2 bei 0^0; und 24,5, oder 8,2 für ein H_2 bei den Siedepunkten. Diese Differenzen stimmen, wie schon bemerkt, annähernd mit denjenigen überein, welche zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen der Fettreihe bestehen. In der That

nimmt man auch gewöhnlich an, dass die Bindung von Wasserstoff in beiden Fällen durch eine analoge Aenderung der Constitution ermöglicht wird, durch die Umwandlung mehrfacher Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen in einfache, während im Uebrigen die Atomverkettung unberührt bleibt.

Benzolkohlenwasserstoffe und Hydrüre derselben.

	Formel	Mol.-Vol. bei 0⁰	Diff. bei 0⁰	Mol.-Vol. bei den Siedep.	Diff. bei den Siedep.
Benzolhydrür	C_6H_{12}	110,5	23,8	—	—
Benzol	C_6H_6	86,7		—	
Toluolhydrür	C_7H_{14}	126,6	22,2	141,8	23,9
Toluol	C_7H_8	104,4		117,9	
Xylolhydrür	C_8H_{16}	143,3	23,1	164,8	25,1
Xylol	C_8H_{10}	120,2		139,7	
Mittel der Differenz			22,4		24,5
			oder = 3 × 7,5		= 3 × 8,2

Ganz andere Volumverhältnisse zeigen sich nun aber, wenn man Verbindungen mit offener und solche mit ringförmiger Kette der Kohlenstoffatome unter einander vergleicht. Die Ringschliessung hat einen wesentlich grösseren Einfluss auf das Molecularvolum, als die Bildung einer gewöhnlichen Doppelbindung. Man kann dies auf zweierlei Art deutlich erkennen; erstens ist die Differenz der Molecularvolume, welche einem Unterschiede in der Zusammensetzung von H_2 entspricht, viel grösser, wenn zur Aufnahme des Wasserstoffs der Benzolring sich öffnet, als wenn eine Doppelbindung gelöst wird, und zweitens sind die Molecularvolume der Isomeren mit doppelter Bindung in offener Kette und mit ringförmiger Bindung sehr beträchtlich verschieden.

Die Volumdifferenzen zwischen den Hydrüren der Benzolreihe und den Grenzkohlenwasserstoffen, von welchen sie sich der empirischen Zusammensetzung nach um H_2 unterscheiden, sind folgende:

Hydrüre der Benzolreihe und Paraffine.

	Formel	Mol.-Vol. bei 0⁰	Diff. bei 0⁰	Mol.-Vol. bei den Siedep.	Diff. bei den Siedep.
Benzolhydrür	C_6H_{12}	110,5	16,8	—	—
Hexan	C_6H_{14}	127,3		—	
Toluolhydrür	C_7H_{14}	126,6	15,9	141,8	20,8
Heptan	C_7H_{16}	142,5		162,6	
Xylolhydrür	C_8H_{16}	143,3	15,0	164,8	21,5
Octan	C_8H_{18}	158,3		186,3	
Mittel der Differenz			15,9		21,1

Diese Differenzen betragen also im Durchschnitt bei 0^0 ca. 16 und bei den Siedepunkten ca. 21, d. i. bei jeder Art der Vergleichung für den gleichen Unterschied in der Zusammensetzung mehr als das Doppelte der Differenzen zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen der Fettreihe, oder zwischen den Benzolkohlenwasserstoffen und ihren Hydrüren. Die beiden Werthe sind ungefähr ebenso gross, wie die Volumdifferenzen in homologen Reihen; d. h. das Molecularvolum wird in dem jetzt betrachteten Falle durch den Austritt von H_2 um ebenso viel verändert, wie sonst durch den Austritt von CH_2. Daraus geht von Neuem unzweifelhaft hervor, dass die Volumdifferenzen nicht allein von dem Unterschiede in der Zusammensetzung bedingt sind.

Da die Molecularvolume der Paraffine und der Olefine um ca. 6 bis 8 differiren, so kann man vorhersehen, dass der Unterschied zwischen den Olefinen und den gleich zusammengesetzten Hydrüren ca. 9 bei 0^0 und ca. 13 bei den Siedepunkten betragen werde. Die beobachteten Differenzen stimmen damit in der That überein. In der folgenden Zusammenstellung sind die specifischen Gewichte bei 0^0 beigefügt, um auch an diesen den bedeutenden Unterschied in der Raumerfüllung bei doppelter und bei ringförmiger Bindung der Kohlenstoffatome zu zeigen.

Hydrüre der Benzolreihe und Isomere mit offener Atomkette.

	Formel	Specif. Gew.	Mol.-Vol.	Diff.	Mol.-Vol.	Diff.
		bei 0^0			bei den Siedep.	
Benzolhydrür	C_6H_{12}	0,76	110,5	8,6	—	—
Hexylen	C_6H_{12}	0,7037	119,1		—	
Toluolhydrür	C_7H_{14}	0,7741	126,6	9,7	141,8	13,0
Heptylen	C_7H_{14}	0,7174	136,3		154,8	
Xylolhydrür	C_8H_{16}	0,7814	143,3	8,2	164,8	12,4
Octylen	C_8H_{16}	0,7380	151,5		177,2	
Xyloltetrahydrür	C_8H_{14}	0,814	135,1	7,0	—	—
Octin	C_8H_{14}	0,774	142,1		—	

Aus den besprochenen Beobachtungen an den Hydrüren der Benzolreihe im Vergleich mit anderen Kohlenwassertoffen geht somit klar hervor, dass man die Differenz der Molecularvolume gesättigter und ungesättigter Verbindungen mit verschiedenem Wasserstoffgehalte im Allgemeinen nicht als das Volum des Wasserstoffs in jenen Verbindungen ansehen darf, es sei denn, dass man die Veränderlichkeit dieses Volums mit der Constitution zugiebt. Insbesondere aber erscheint es ganz unzulässig, das Volum des Wasserstoffs durch Vergleichung von Benzolderivaten und Grenzverbindungen abzuleiten. Denn beim Uebergange von der einen zu der anderen Reihe dieser Verbindungen ändert sich das Molecularvolum

nicht stetig mit zunehmendem Wasserstoffgehalte. Wenn man sich zunächst die Benzolderivate bei geschlossenem Ringe mit Wasserstoff gesättigt denkt, so wächst dadurch das Molecularvolum für jedes H_2 durchschnittlich um ca. 7,5 bei 0^0 oder um ca. 8,2 bei den Siedepunkten; für 3 H_2 also um 22,5, resp. um 24,6. Dazu kommt alsdann für das vierte H_2 beim Uebergange zu den Grenzverbindungen, wobei sich die Atomkette öffnet, ein Zuwachs von ca. 16 bei 0^0, oder von 21 bei den Siedepunkten. Im Ganzen beträgt die Volumvermehrung für 4 H_2 ca. 38,5 bei 0^0, oder ca. 45,6 bei den Siedepunkten, wie es auch nach der Tabelle auf S. 424 direct gefunden wurde. Man sieht aber jetzt, dass man nicht berechtigt ist, diese Zahlen durch 4 zu theilen, um das Volum von einem H_2 zu berechnen; ein solcher Mittelwerth ist ohne Bedeutung.

Die wichtige Thatsache, dass die ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome wesentlich grösseren Einfluss auf das Molecularvolum ausübt, als die gewöhnliche Doppelbildung, lässt sich noch durch einige andere Beispiele bestätigen [1]. Die folgenden Beobachtungen über das Molecularvolum des Naphtalins und daran anschliessender, höher gesättigter Verbindungen zeigen z. B. den Unterschied mit voller Deutlichkeit:

	Formel	Mol.-Vol. bei 0^0	Diff. bei 0^0	Mol.-Vol. bei den Siedep.	Diff. bei den Siedep.
Naphtalin	$C_{10}H_8$	—		147,2	3 × 8,0
Naphtalinhydrür	$C_{10}H_{14}$	140,1	11,1	171,2	13,3
Cymol	$C_{10}H_{14}$	151,2	3 × 6,0	184,5	
Cymolhydrür	$C_{10}H_{20}$	169,1	21,4	—	
Dekan	$C_{10}H_{22}$	190,5		—	

Das Molecül des Naphtalins besteht nach der herrschenden Ansicht aus zwei Atomringen, welche beide erhalten bleiben, wenn durch Aufnahme von 3 H_2 ein Hydrür, das Hexahydronaphtalin, gebildet wird.

---

[1]) Nach den Angaben von O. Aschan (Liebig's Ann. **271**, 231) kann man die Molecularvolume für die Methylester der Hexahydrobenzoësäure und zweier Tetrahydrobenzoësäuren bei 20^0 berechnen. Die letzteren sind merklich gleich und können zu einem Mittelwerthe vereinigt werden. Stellt man daneben die Molecularvolume für die Methylester der Benzoësäure und der Heptylsäure, so ergiebt sich Folgendes:

	Mol.-Vol. bei 20^0	Diff.
$C_8H_8O_2$	125,5	8,9 = 2 × 4,4
$C_8H_{12}O_2$	134,4	8,6
$C_8H_{14}O_2$	143,0	19,5
$C_8H_{16}O_2$	163,5	

Der Zutritt von H_2 bewirkt also auch hier beim Uebergange von der geschlossenen zur offenen Kette weit grösseren Volumzuwachs, als durchschnittlich bei unversehrtem Ringe. Aber bei der Hydrirung des Ringes scheinen sich die einzelnen H_2 ungleich zu verhalten. Im Hinblick auf die analogen Resultate, die Stohmann bezüglich der Verbrennungswärmen gefunden hat (Journ. pr. Ch., N. F. **43**, 1), verdient dieses Ergebniss Beachtung, da es mit der noch immer ungelösten Frage nach der Bindungsart des Kohlenstoffs in dem Benzolringe zusammenhängt.

Diesem Uebergange entspricht nun eine Zunahme des Molecularvolums von 3 × 8,0 (bei den Siedepunkten), d. i. ungefähr ebenso viel, wie bei der Hydrürbildung in der Benzolreihe. — Vergleicht man andererseits das Naphtalinhydrür mit dem isomeren Cymol, welches nur noch einen geschlossenen Ring enthält, so findet man das Molecularvolum des letzteren um 11 bei 0°, und um 13 bei den Siedepunkten grösser, was wieder annähernd übereinstimmt mit dem Unterschiede zwischen den Hydrüren der Benzolreihe und den gleich zusammengesetzten Olefinen. — Von dem Cymol bis zu der Hexahydroverbindung desselben wächst ferner das Molecularvolum um 3 × 6,0 für 3 H_2, und endlich von dem Hydrür bis zu dem Paraffin mit gleichem Kohlenstoffgehalte, d. i. bei der Umwandlung des zweiten Atomringes in eine offene Kette, um 21,4 bei 0°. Jeder der beiden Atomringe des Naphtalins verhält sich demnach in Bezug auf die Raumerfüllung ganz ähnlich, wie der eine Ring der Benzolderivate.

Der Einfluss der Ringbindung auf das Molecularvolum ist ferner auch deutlich an denjenigen Verbindungen zu bemerken, in welchen der Atomring neben Kohlenstoff ein Stickstoffatom enthält, an dem Pyridin

	Formel	Mol.-Vol. bei 0°	Diff. bei 0°	Mol.-Vol. bei den Siedep.	Diff. bei den Siedep.
Pyridin	C_5H_5N	81,9	3 × 4,9	89,3	3 × 6,5
Piperidin	$C_5H_{11}N$	96,4	16,9	108,8	18,0
Amylamin	$C_5H_{13}N$	113,3		126,8	
Picolin	C_6H_7N	95,2	3 × 6,3	111,5	
Pipecolin	$C_6H_{13}N$	114,0	22,1	—	42,3
Triäthylamin	$C_6H_{15}N$	136,1		153,8	
Propylpyridin	$C_8H_{11}N$	130,0	3 × 5,7	—	—
Coniin	$C_8H_{17}N$	147,2	16,9	—	—
Octylamin	C_8H_{19}	164,1		—	
Pyrrol	C_4H_5N	67,9	2 × 6,4	—	—
Pyrrolydin	C_4H_9N	80,7	19,8	—	—
Diäthylamin	$C_4H_{11}N$	100,5		—	

und dem Pyrrol. Diese Verbindungen nehmen, gleich den Benzolderivaten, Wasserstoff auf und bilden Hydrüre, in deren Molecül die ringförmige Bindung noch besteht. Bei dieser Wasserstoffaufnahme vermehrt sich das Molecularvolum, wie die Tabelle zeigt, um ca. 5 bis 6 bei 0°, und um 6,5 bei den Siedepunkten für jedes H_2, d. i. ungefähr um ebenso viel, wie bei der Sättigung von Stickstoffverbindungen mit offener Kette, wenn ein Theil des Wasserstoffs an Stickstoff gebunden wird (vgl. oben S. 429). Wenn aber die Wasserstoffaufnahme weiter geht, wobei der Atomring gesprengt werden muss, dann beobachtet man wieder eine zwei- bis dreimal grössere Volumzunahme.

Die Beobachtungen, welche dies beweisen sollen, sind freilich nicht so vollständig, als zu wünschen wäre; namentlich sollte statt des Triäthylamins ein secundäres oder primäres Amin mit dem Pipecolin verglichen werden. Indessen können die Molecularvolume der isomeren Amine nicht

so weit von einander abweichen, dass dadurch der Unterschied verwischt werden könnte, auf welchen es hier ankommt. Aus der Tabelle geht unzweifelhaft hervor, dass sich das Pyridin und das Pyrrol zu den wasserstoffreicheren Verbindungen ebenso verhalten, wie seinerseits das Benzol. Die gleiche Zunahme des Wasserstoffgehaltes bewirkt ungefähr gleich grosse Vermehrung des Molecularvolums, wenn der Wasserstoff bei offener oder bei geschlossener Kette aufgenommen wird, einen viel grösseren Zuwachs aber, wenn die geschlossene Kette in eine offene übergeht.

Aus den betrachteten Volumverhältnissen lässt sich unmittelbar nicht erschliessen, um wie viel das Molecularvolum durch die Ringbildung an sich geändert wird, von den gleichzeitigen Aenderungen in der Zusammensetzung abgesehen. Der Unterschied zwischen den Benzolhydrüren und den isomeren Olefinen gestattet jedoch indirect einen Schluss in dieser Richtung zu ziehen. Denn aus früheren Betrachtungen folgte, dass die Umwandlung einer Doppelbindung, wie sie in den Olefinen besteht, in eine einfache Bindung bei den Siedepunkten ohne Volumänderung vor sich geht, und dass dieselbe Umwandlung bei 0° von einer Volumverminderung um ca. 25 begleitet ist (vergl. § 12, S. 404 und § 13, S. 422). Nun fanden sich die Molecularvolume der Olefine bei den Siedepunkten um etwa 13 grösser, als die Molecularvolume der Benzolhydrüre (vergl. S. 432). Um denselben Betrag also würde das Molecularvolum vergrössert werden, wenn sich der Atomring der Benzolderivate öffnete, ohne sonstige Aenderung in der Zusammensetzung und in der Bindung der Atome. Durch Zutritt von H_2 zur Sättigung der freien Valenzen vermehrt sich das Volum alsdann noch um ca. 8, so dass die Volumzunahme im Ganzen ca. 21 beträgt, wie beobachtet. — Bei 0° sind die Molecularvolume der Olefine um ca. 9 grösser, als die der isomeren Hydrüre; die Oeffnung der ringförmigen Atomkette an sich würde daher unter diesen Umständen eine Volumverminderung um $25 - 9 = 16$ bewirken, während sich bei den Siedepunkten eine Volumzunahme ergab. Das Molecularvolum scheint demnach durch die Ringbildung bei 0° eine Aenderung in demselben Sinne zu erleiden, wie durch die Doppelbindung, jedoch von geringerem Betrage.

Da im Ganzen eine Volumzunahme von ca. 16 beobachtet wird, wenn man bei 0° von den Hydrüren zu gesättigten Kohlenwasserstoffen mit offener Kette übergeht, und da die Oeffnung des Atomringes an sich eine Volumverminderung um ca. 16 bedingt, so muss das Volum des zutretenden Wasserstoffs ca. 32 betragen. Annähernd dieselbe Zahl ist schon unter ähnlichen Voraussetzungen durch Vergleichung gesättigter und ungesättigter Verbindungen der Fettreihe hergeleitet worden (S. 428). Jedes H_2, welches die gesättigten Verbindungen mehr enthalten als ungesättigte, würde demnach allgemein bei 0° einen Raum einnehmen, der ungefähr das Doppelte von dem Volum der Atomgruppe CH_2 in den homologen Reihen (16 bei 0°) beträgt.

So auffallend und unwahrscheinlich nun dieses Resultat auf den ersten Blick erscheint, kann es doch durch andere Betrachtungen mehrfach bestätigt werden auf verschiedenen Wegen, die nach Analogie ein zuverlässiges Resultat ergeben sollten.

In § 12, S. 400, wurde nämlich gezeigt, dass das Gesammtvolum näherungsweise ungeändert bleibt, wenn zwei Bromide RBr und R′Br (wo R und R′ Alkyle oder andere Atomgruppen mit einer verfügbaren Valenz darstellen sollen) sich unter Austritt von Br_2 zu einer Verbindung RR′ vereinigen. Diese Beziehung galt sowohl bei den Siedepunkten als auch bei 0°. Man kann daraus schliessen, dass die Bromatome in jenen flüssigen Verbindungen denselben Raum einnehmen, wie im freien, flüssigen Brom, und ferner kann man die Grösse dieses Raumes aus den Molecularvolumen der betreffenden Verbindungen berechnen. Es ist das Volum von Br_2 gleich der Differenz der Volume von RBr + R′Br und von RR′. Nimmt man nun an, dass dieselbe Betrachtung gültig bleibt für die analoge Umsetzung zweier Wasserstoffverbindungen RH und R′H, die unter Austritt von H_2 eine neue Verbindung RR′ bilden (und es ist a priori kein Grund gegen die Zulässigkeit dieser Annahme zu erkennen), so muss sich das Volum des Wasserstoffs in derselben Weise berechnen lassen, wie das Volum des Broms. Es wäre das Volum von H_2 gleich der Differenz der Volume von RH + R′H und von RR′. Nach diesem Schema könnte man sich z. B. das Octan aus zwei Molecülen Butan gebildet denken:



$$C_4H_9.H + H.C_4H_9 = C_8H_{18} + H_2,$$

und das Volum von H_2 wäre dann gleich der Volumdifferenz $2\,C_4H_{10} - C_8H_{18}$. Nach demselben Schema könnten ferner auch Grenzkohlenwasserstoffe mit Alkoholen, Säuren, Alkyljodiden etc. unter Austritt von H_2 zu höheren Homologen vereinigt gedacht werden. Die Volumänderung, welche solche Vorgänge begleiten würde, und welche nach der Voraussetzung das Volum des austretenden Wasserstoffs angeben soll, ist für einige Beispiele in der nachstehenden Tabelle berechnet.

	Mol.-Vol. bei 0°	Diff.	Mol.-Vol. bei den Siedep.	Diff.
$C_4H_{10} + C_4H_{10}$.	2 × 96,5 = 193,0	34,7	2 × 96,5 = 193,0	6,7
C_8H_{18}	158,3		186,3	
$C_6H_{14} + C_6H_{14}$.	2 × 127,3 = 254,6	33,0	— —	—
$C_{12}H_{26}$	221,6		— —	
$C_8H_{18} + C_8H_{18}$.	2 × 158,3 = 316,6	30,4	— —	—
$C_{16}H_{34}$	286,2		— —	
$C_6H_{14} + C_2H_6O$.	127,3 + 56,9 = 184,2	29,3	140,0 + 62,3 = 202,3	12,0
$C_8H_{18}O$	154,9		190,3	
$C_4H_{10} + C_4H_{10}O$	96,5 + 89,7 = 186,2	31,3	96,5 + 101,8 = 198,3	8,0
$C_8H_{18}O$	154,9		190,3	
$C_6H_{14} + C_2H_4O_2$	127,3 + 55,9 = 183,2	28,2	140,0 + 63,8 = 203,8	6,2
$C_8H_{16}O_2$ . . .	155,0		197,6	
$C_4H_{10} + C_4H_8O_2$	96,5 + 89,9 = 186,4	31,4	96,5 + 108,2 = 204,7	7,1
$C_8H_{16}O_2$ . . .	155,0		197,6	
$C_6H_{14} + C_2H_5J$.	127,3 + 78,5 = 205,8	29,0	140,0 + 85,7 = 225,7	3,5
$C_8H_{17}J$	176,8		222,2	
$C_4H_{10} + C_4H_9J$.	96,5 + 111,3 = 207,8	31,0	96,5 + 128,5 = 225,0	2,8
$C_8H_{17}J$	176,8		222,2	

Bei den Siedepunkten weichen die Differenzen, wie man sieht, ziemlich weit von einander ab; doch stimmen sie im Allgemeinen mit den früher erhaltenen Werthen überein; sie bieten kein besonderes Interesse mehr. — Bei 0^0 aber erreichen die Differenzen in der That den zuvor erwähnten auffallend hohen Betrag; sie schwanken zwischen 28,2 und 34,7.

Man kann ferner versuchen, das Volum des Wasserstoffs aus den Molecularvolumen der homologen Paraffine abzuleiten. Die Rechnung stützt sich im Wesentlichen auf dieselben Voraussetzungen, die im Vorhergehenden gemacht wurden, und sie ergiebt auch wieder annähernd dasselbe Resultat. Die Molecularvolume der homologen Paraffine differiren nach § 13, S. 410 bei 0^0 durchschnittlich um 15,8, und diese Differenz bleibt sehr nahe constant, soweit man die Reihen verfolgen kann. Bliebe sie nun gleich gross auch für die niedrigsten Homologen, oder könnte man mit anderen Worten annehmen, dass jedes CH_2 denselben Raum einnimmt, so würde sich das Volum von H_2 als Rest ergeben, wenn man von dem Molecularvolum eines Kohlenwasserstoffs C_nH_{2n+2} n mal jene Differenz, d. i. $n \times 15,8$, abzieht. Dieser Rest beträgt nach der beigefügten Zusammenstellung bei den einzelnen Paraffinen

Formel	Volumdifferenz bei 0^0 $C_nH_{2n+2} - nCH_2$
C_4H_{10}	33,3
C_5H_{12}	33,4
C_6H_{14}	32,4
C_7H_{16}	31,9
C_8H_{18}	31,9
$C_{12}H_{26}$	32,0
$C_{16}H_{34}$	33,4

zwischen 31,9 und 33,4; das Volum des Wasserstoffs würde also auch nach dieser Rechnung wieder den mehrfach erwähnten Betrag erreichen.

Endlich kann man mit gleichem Erfolge das Volum des Wasserstoffs in seinen flüssigen Verbindungen zu ermitteln suchen durch Vergleichung der Molecularvolume von Bromsubstitutionsproducten und entsprechenden Wasserstoffverbindungen. Dieser Weg scheint am wenigsten einem Einwurfe ausgesetzt, weil derselbe für Chlor und Jod zu Resultaten führt, welche durch anderweitige Beobachtungen controlirt und annähernd bestätigt werden können (vergl. im folgenden Paragraphen). Durch den Austausch von H gegen Br vermehrt sich nun das Molecularvolum nach den Angaben der auf S. 438 stehenden Tabelle durchschnittlich um 9,6 bei 0^0, und um 22,1 bei den Siedepunkten. Um so viel mehr Raum scheint also unter den bezeichneten Umständen ein Atom Brom einzunehmen als ein Atom Wasserstoff. Da das Volum von Br_2 bei 0^0 50,0 und bei den Siedepunkten 53,5 beträgt, so ergiebt sich das Volum von H_2 bei 0^0 gleich $50,0 - 2 \times 9,6 = 30,8$; und bei den Siedepunkten gleich $53,5 - 2 \times 22,1 = 9,3$. Aehnliche Werthe ergeben die Dibromide (vergl. indessen über den Einfluss der Stellungsisomerie § 11, S. 387).

Auf verschiedenen, zum Theil von einander gänzlich unabhängigen Wegen finden sich also für das Volum von H_2 in flüssigen organischen

Formel	Mol.-Vol. bei 0⁰	Diff.	Mol.-Vol. bei den Siedep.	Diff.
C_4H_9Br	104,7	8,2	118,6	22,1
C_4H_{10}	96,5		96,5	
$C_5H_{11}Br$	122,4	10,0	138,6	21,4
C_5H_{12}	112,4		117,2	
$C_6H_{13}Br$	137,9	10,6	162,8	22,8
C_6H_{14}	127,3		140,0	
	Mittel . . .	9,6		22,1
$C_4H_8Br_2$	118,5	22,0	139,2	42,7
C_4H_{10}	96,5		96,5	
$C_6H_{12}Br_2$	151,5	24,2	184,5	44,5
C_6H_{14}	127,3		140,0	
	Mittel	2 × 11,5		2 × 21,8

Verbindungen bei 0⁰ Werthe, die im Durchschnitt etwa 32 betragen: 1. Durch Vergleichung von Olefinen oder von Hexahydrüren der Benzolreihe mit Grenzkohlenwasserstoffen, mit Rücksicht auf die Volumänderung, welche durch Doppelbindung, resp. durch Ringschliessung bewirkt wird. 2. Durch Vergleichung höherer Homologe mit niedrigeren, aus welchen sie durch Aufnahme der Bestandtheile eines Grenzkohlenwasserstoffs unter Austritt von H_2 entstanden gedacht werden können, oder auch 3. durch Vergleichung des Molecularvolums der Paraffine mit der Volumdifferenz für CH_2 in homologen Reihen. Endlich 4. durch Vergleichung von Alkylbromiden mit den entsprechenden Kohlenwasserstoffen. Auf den drei letztgenannten Wegen, auf welchen Aenderungen der Structur oder der Bindungsart des Kohlenstoffs nicht in Betracht kommen, ist nur vorausgesetzt, dass das Gesammtvolum der Bestandtheile durch die betreffende Umwandlung nicht geändert werde (vgl. § 12), und dass das Volum von CH_2, resp. von Br_2 nach anderweitigen Beobachtungen bekannt sei.

Da nun diese übereinstimmenden Resultate mit anderen Thatsachen scheinbar in schroffem Widerspruche stehen und da dieser Widerspruch sich bei den Siedepunkten nicht zeigt, so könnte man vielleicht geneigt sein, zu schliessen, dass eben die Molecularvolume bei gleichen Temperaturen nicht vergleichbar seien. Dem gegenüber muss nochmals darauf verwiesen werden, dass bei 0⁰ vielfach dieselben Regelmässigkeiten, die man bei den Siedepunkten gesucht hat, mit gleicher oder häufig mit grösserer Annäherung gültig gefunden worden sind. Die Entscheidung zwischen den Vergleichstemperaturen, die zur Wahl stehen, kann aber gegenwärtig nur nach dem Erfolge getroffen werden und darum darf jenes merkwürdige Resultat nicht verworfen werden, zumal es an sich von hohem Interesse scheint.

Die Zahl 32 kann sicherlich nicht das durchschnittliche Volum aller Wasserstoffatome in flüssigen organischen Verbindungen bei 0⁰ angeben. Es müsste ja sonst z. B. in dem Hexan das Volum des gesammten

Wasserstoffs mindestens $7 \times 32 = 224$ betragen, während das Molecularvolum von C_6H_{14} nur gleich 127,3 gefunden wurde. Auch wäre diese Annahme völlig unvereinbar mit der feststehenden Thatsache, dass der Zutritt von CH_2 in allen normalen homologen Reihen nur einen Volumzuwachs von ca. 16 bedingt, d. i. nur etwa die Hälfte jener Zahl, die doch das Volum von H_2 allein angeben soll. (Man vergleiche auch das Molecularvolum des Wassers $H_2O = 18$ bei 0^0.)

Danach bleibt nur der Ausweg, dass man die Annahme fallen lässt, von welcher in § 10 ausgegangen wurde. Bei gleichen Temperaturen kann das Atomvolum des Wasserstoffs nicht als constant angesehen werden. Den einzelnen Wasserstoffatomen flüssiger Verbindungen muss verschieden grosser Antheil an der Raumerfüllung zugeschrieben werden. Relativ kleines Volum scheinen diejenigen Wasserstoffatome in Anspruch zu nehmen, welche man sich als CH_2 in homologe Verbindungen eingeschaltet denken kann, weit grösseres dagegen diejenigen, die in CH_3-Gruppen die Sättigung der Kohlenstoffatome vervollständigen. Es ist im Vorangehenden schon mehrfach darauf hingewiesen worden, dass man von der Regel abweichende Volumdifferenzen für denselben Unterschied in der chemischen Zusammensetzung beobachtet, wo gewisse dritte Bestandtheile einen Einfluss ausüben können, der im normalen Falle fehlt. [Man vergleiche namentlich über den Einfluss des Sauerstoffs in den Anfangsgliedern der homologen Reihen (S. 415) und in den Methylverbindungen (S. 416).] Die Resultate bezüglich des Wasserstoffs bestätigen und erweitern diese Erfahrung. Die einzelnen Wasserstoffatome tragen in sehr ungleichem Maasse zur Raumerfüllung bei, je nach ihrer Stellung gegen das Kohlenstoffskelett und die übrigen Bestandtheile des Molecüls.

Sehr wahrscheinlich ist an den betrachteten Volumdifferenzen der Raum, den die Masse der Wasserstoffatome selbst in Anspruch nimmt, überhaupt nur in untergeordneter Weise betheiligt. Man wird vielmehr annehmen müssen, dass alle solche Volumdifferenzen überhaupt nicht direct durch die veränderte Zusammensetzung bedingt sind, sondern der Hauptsache nach indirect dadurch, dass die Configuration der Atome und der Molecüle mit der Zusammensetzung in engster Beziehung steht. Von Aenderungen in der Structur und der Atombindung abgesehen, muss dabei vor Allem auch die gegenseitige Einwirkung heterogener Molecularbestandtheile auf einander in Betracht gezogen werden, deren Bedeutung für die rein chemischen Eigenschaften neuerdings mehr und mehr gewürdigt wird.

Die Resultate der Vergleichung bei den Siedepunkten gestatten eher die Annahme aufrecht zu erhalten, dass die Atome des Wasserstoffs in allen flüssigen Verbindungen annähernd gleichen Raum (etwa 7 bis 8 für H_2) einnehmen. Indessen tritt die Abhängigkeit dieses Volums von anderen Einflüssen immer noch deutlich hervor. Namentlich ergeben sich auch bei den Siedepunkten weit abweichende Volumdifferenzen, wenn man Verbindungen mit offener und solche mit ringförmiger Atomkette vergleicht (ca. 21). Aber auch abgesehen hiervon schwanken die gefundenen Werthe in ziemlich weiten Grenzen (etwa zwischen 3 und 12). Die Ausgleichung, welche sonst durch die Erwärmung bis zu den Siedepunkten häufig bewirkt wird (vgl. § 11 und 14), erscheint im jetzigen Falle nicht genügend, um die Spuren derjenigen Einflüsse zu verwischen, welche bei 0^0 zu Tage treten.

15. Da die Atome des Wasserstoffs, und überhaupt der *einwerthigen* Elemente, stets in derselben Weise, durch einfache Bindung, mit anderen Atomen verkettet angesehen werden, so durfte man für diese am ersten constante Werthe des Atomvolums zu finden erwarten. Im Laufe der Untersuchung hat sich aber gezeigt, dass die Raumerfüllung, bei gleicher Art der Bindung, noch von der Natur der verbundenen Elemente und von der gegenseitigen Einwirkung derselben abhängen kann (§ 12, 13, 14). Die Berechnung hat weder bei 0^0 noch bei den Siedepunkten wirklich constante Werthe für das Atomvolum ergeben. Bei *mehrwerthigen* Elementen kommt nun noch hinzu, dass die Art der Bindung verschieden sein kann. Für den zweiwerthigen *Sauerstoff* wurde daher seit lange schon die Annahme verlassen, dass das Atomvolum in allen flüssigen Verbindungen constant sei. Man glaubte aber den Beobachtungen dadurch gerecht werden zu können, dass man den verschieden gebundenen Sauerstoffatomen ungleiches Volum zuschrieb (*Kopp*).

Nach der Art der Bindung kann man *intraradicalen* oder *Carbonylsauerstoff* und *extraradicalen* oder *Hydroxylsauerstoff* unterscheiden. Die Atome des Hydroxylsauerstoffs sind durch einfache Bindungen mit zwei anderen Atomen oder Atomgruppen vereinigt, welche dadurch indirect zusammengehalten werden, wie z. B. in dem Wasser, den Alkoholen, den Aethern etc. Der Carbonylsauerstoff ist mit seinen beiden Valenzen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, wie in den Aldehyden, den Ketonen und zum Theil in den Säuren.

Das *Atomvolum des Hydroxylsauerstoffs* liess sich am einfachsten aus dem genau bestimmten Molecularvolum des Wassers (H_2O = 18,8 bei dem Siedepunkte) berechnen, indem man davon das Volum von H_2, welches gleich 11 angenommen wurde (vergl. S. 424), abzog; es blieb alsdann für ein O das Volum 18,8 — 11 = 7,8. — Das *Atomvolum des Carbonylsauerstoffs* ergab sich aus der Bemerkung, dass in zahlreichen Beispielen das Molecularvolum einer Verbindung um ein Geringes zunimmt, wenn an einem Kohlenstoffatom H_2 gegen O vertauscht wird (vergl. unten S. 446); es wurde danach ungefähr gleich 12,2 gesetzt, d. i. um 4,4 grösser, als das Atomvolum des Hydroxylsauerstoffs. Die Zahl 11 für das Volum von H_2 ist nun allerdings nach dem Vorangehenden wenig zuverlässig. Ein kleinerer Werth ist wahrscheinlicher, und die Atomvolume von Hydroxyl- und Carbonylsauerstoff müssten demgemäss weniger von einander verschieden angenommen werden. Indessen

	Formel	Mol.-Vol. bei 0^0	Diff. bei 0^0	Mol.-Vol. bei d. Siedep.	Diff. bei d. Siedep.
Aldehyd	$OC<^{CH_3}_{H}$	54,5		56,4	
			5,5		6,6
Aethylenoxyd	$O<^{CH_2}_{CH_2}$	49,0		49,8	
Aceton	$OC<^{CH_3}_{CH_3}$	71,4		77,2	
			4,9		3,2
Allylalkohol	$CH_2:CH.CH_2OH$	66,5		74,0	

hat das numerische Resultat der Rechnung ohnehin keine grosse Bedeutung, wie alsbald sich zeigen wird.

Eine Bestätigung der Annahme, dass die Sauerstoffatome je nach der Art ihrer Bindung verschiedenen Raum einnehmen, suchte man durch die Vergleichung isomerer Verbindungen zu erlangen, welche sich durch die Sauerstoffbindung unterscheiden. In der That fanden sich die Molecularvolume von Acetaldehyd und Aethylenoxyd, oder von Aceton und Allylalkohol verschieden (s. die Tabelle a. v. S.).

Nun ist aber in diesen Verbindungen nicht nur die Bindung des Sauerstoffs, sondern auch die Verkettung der übrigen Atome ungleich. Wie die beigesetzten Formeln andeuten, wird in dem Aethylenoxyd eine ringförmige Atomkette, in dem Allylalkohol eine Kohlenstoffdoppelbindung angenommen, statt der Doppelbindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff in dem Aldehyd, resp. dem Aceton. Man darf aber nicht voraussetzen, dass dieser Umstand ohne Einfluss auf die Raumerfüllung sei; die beobachteten Unterschiede des Molecularvolums müssen daher nicht nothwendig allein von der veränderten Bindung des Sauerstoffs herrühren. Die Vergleichung der Isomeren giebt also nicht die gewünschte Entscheidung, abgesehen davon, dass nur gar wenige geeignete Beobachtungen verfügbar sind.

Man kann nun über das Atomvolum des Sauerstoffs wieder in der Weise Aufschluss zu erlangen suchen, dass man die Molecularvolume von Verbindungen vergleicht, die sich in ihrer Zusammensetzung um ein oder mehrere Atome Sauerstoff von bestimmter Art der Bindung unterscheiden. Bei dieser Vergleichung zeigt sich aber, dass die Volumdifferenzen mit der Natur der verglichenen Verbindungen in sehr weiten Grenzen schwanken. Die einzelnen Werthe, welche für das Atomvolum des Hydroxylsauerstoffs gefunden werden, weichen viel mehr von einander ab, als nach obigen Berechnungen der Unterschied zwischen Hydroxyl- und Carbonylsauerstoff betragen sollte. Ebenso gestatten die weniger zahlreichen Beobachtungen über den Carbonylsauerstoff kaum einen Mittelwerth zu bilden; es lässt sich nicht entscheiden, ob das Atomvolum desselben durchschnittlich grösser oder kleiner ist, als dasjenige des Hydroxylsauerstoffs.

Bei 0^0 beobachtet man überdies häufig negative Differenzen, d. h. das Volum der sauerstoffhaltigen Verbindungen ist kleiner, als das der sauerstofffreien, bei sonst gleicher Zusammensetzung. Der Eintritt des Sauerstoffs bewirkt also eine Volumverminderung, trotzdem die Masse der Molecüle vermehrt wird. Dies kann nur die Folge einer Einwirkung des Sauerstoffs auf die Raumerfüllung der vorher vorhandenen Bestandtheile sein. Wenn aber eine derartige Einwirkung bei 0^0 besteht, ist wohl wahrscheinlich, dass sie auch bei den Siedepunkten nicht völlig verschwunden sein wird. Dadurch erklärt sich alsdann der schwankende Betrag der beobachteten Volumdifferenzen. Die Vergleichung der Molecularvolume von Verbindungen mit verschiedenem Sauerstoffgehalte ergiebt also nicht das Atomvolum des Sauerstoffs, sondern nur die gesammte Volumänderung, welche durch den Eintritt des Sauerstoffs bewirkt wird. Der Schluss, welcher in § 14 aus dem Verhalten des Wasserstoffs gezogen wurde, bestätigt sich hier mit noch grösserer Deutlichkeit. — Im Folgenden ist das Beobachtungsmaterial, welches auf das Volum des Sauerstoffs Bezug hat, zusammengestellt und näher besprochen.

Die Vergleichung von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen ergiebt, dass der Eintritt eines Hydroxylsauerstoffs das Molecularvolum bei den Siedepunkten durchschnittlich um ca. 5 bis 6 erhöht. — Bei 0° dagegen zeigt sich eine Volumverminderung, die mit wachsendem Moleculargewichte kleiner wird.

Alkohol und Kohlenwasserstoffe.

	Formel	Mol.-Vol. bei 0°	Diff. bei 0°	Mol.-Vol. bei den Siedep.	Diff. bei den Siedep.
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	89,9	— 6,6	101,9	+ 5,4
Butan	C_4H_{10}	96,5		96,5	
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	106,4	— 6,0	123,4	+ 6,2
Pentan	C_5H_{12}	112,4		117,2	
Hexylalkohol	$C_6H_{14}O$	122,3	— 4,9	146,0	+ 6,0
Hexan	C_6H_{14}	127,2		140,0	
Heptylalkohol	$C_7H_{16}O$	138,8	— 3,7	167,9	+ 5,3
Heptan	C_7H_{16}	142,5		162,6	
Octylalkohol	$C_8H_{18}O$	154,9	— 3,4	190,3	+ 4,0
Octan	C_8H_{18}	158,3		186,3	
Phenol	C_6H_6O	87,0	+ 0,3	101,8	+ 5,9
Benzol	C_6H_6	86,7		95,9	
Benzylalkohol	C_7H_8O	101,9	— 2,5	122,8	+ 4,9
Toluol	C_7H_8	104,4		117,9	

Wenn ein zweites Hydroxylsauerstoffatom eingefügt wird, d. h. wenn mehrwerthige Alkohole gebildet werden, so erscheint der Unterschied der Molecularvolume bei 0° und bei den Siedepunkten geringer. Die kleinste bisher beobachtete Differenz zeigt sich zwischen Phenol und Resorcin (1,3).

Mehrwerthige Alkohole.

	Formel	Mol.-Vol. bei 0°	Diff. bei 0°	Mol.-Vol. bei den Siedep.	Diff. bei den Siedep.
Propylalkohol	C_3H_8O	73,4	— 1,5	81,2	+ 4,0
Propylenglycol	$C_3H_8O_2$	71,9	+ 0,4	85,2	
Glycerin	$C_3H_8O_3$	72,3		—	
Phenol	C_6H_6O	87,0	— 0,8	101,7	+ 1,3
Resorcin	$C_6H_6O_2$	86,2		103,0	

Sehr viel grösser, und auch bei 0° positiv, werden die Volumdifferenzen, wenn ein Sauerstoffatom zwischen zwei Alkyle tritt. Dies war vorherzusehen, da die Molecularvolume der entstehenden Alkyläther grösser sind, als diejenigen der isomeren Alkohole (§ 11, S. 390). Die grösste Differenz bei den Siedepunkten besteht zwischen Isopropyl-

äther und Diisopropyl (15,1); aber auch zwischen Propyläther und Dipropyl oder zwischen Butyläther und Dibutyl beträgt der Unterschied ca. 11.

Alkyläther.

	Formel	Mol.-Vol.	Diff.	Mol.-Vol.	Diff.
		bei 0^0		bei den Siedep.	
Aethyläther	$C_2H_5 . O . C_2H_5$	100,3	+ 3,8	106,1	+ 9,6
Diäthyl	$C_2H_5 . C_2H_5$	96,5		96,5	
Propyläther	$C_3H_7 . O . C_3H_7$	133,6	+ 6,3	150,9	+ 10,9
Dipropyl	$C_3H_7 . C_3H_7$	127,3		140,0	
Isopropyläther	$C_3H_7 . O . C_3H_7$	137,2	+ 11,3	151,6	+ 15,1
Diisopropyl	$C_3H_7 . C_3H_7$	125,9		136,5	
Butyläther	$C_4H_9 . O . C_4H_9$	164,9	+ 6,6	197,3	+ 11,0
Dibutyl	$C_4H_9 . C_4H_9$	158,3		186,3	
Methylheptyläther	$CH_3 . O . C_7H_{15}$	163,0	+ 4,7	194,6	+ 8,3
Methylheptyl	$CH_3 . C_7H_{15}$	158,3		186,3	

Das Hydroxylsauerstoffatom endlich, welches die Säuren mehr enthalten als die Aldehyde, vermehrt das Molecularvolum bei 0^0 um 2 bis 4, und bei den Siedepunkten um ca. 7 bis 12. In dieselben Grenzen fällt auch die Volumdifferenz zwischen den Methylestern der Salicylsäure und der Benzoësäure.

Säuren und Aldehyde.

	Formel	Mol.-Vol.	Diff.	Mol.-Vol.	Diff.
		bei 0^0		bei den Siedep.	
Essigsäure	$C_2H_4\ O_2$	55,9	+ 1,6	63,8	+ 7,4
Acetaldehyd	$C_2H_4\ O$	54,3		56,4	
Propionsäure	$C_3H_6\ O_2$	72,9	+ 3,1	85,7	+ 10,3
Propionaldehyd	$C_3H_6\ O$	69,8		75,4	
Isobuttersäure	$C_4H_8\ O_2$	91,2	+ 3,5	108,9	+ 12,4
Isobutyraldehyd	$C_4H_8\ O$	87,7		96,5	
Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O_2$	106,4	+ 1,9	130,1	+ 11,6
Isovaleraldehyd	$C_5H_{10}O$	104,5		118,5	
Benzoësäure	$C_7H_6\ O_2$	—	—	126,6	+ 8,7
Benzaldehyd	$C_7H_6\ O$	—		117,9	
Salicylsaures Methyl	$C_8H_8\ O_3$	126,7	+ 3,7	156,6	+ 7,4
Benzoësaures Methyl	$C_8H_8\ O_2$	123,0		149,2	

Im Ganzen schwanken also die Volumdifferenzen, welche durch die Einschiebung eines Hydroxylsauerstoffs bedingt werden, bei den Siedepunkten zwischen 1,3 und 15,1. Man kann nicht behaupten, dass dieselben auch nur annähernd constant seien; eine Durchschnittszahl wäre ohne

Bedeutung. — Bei 0⁰ verbietet sich die Bildung eines Mittelwerthes von selbst, wegen der negativen Differenzen.

Man kann aber bei näherer Betrachtung deutlich wahrnehmen, dass die chemische Natur der an Sauerstoff gebundenen Bestandtheile von Einfluss auf die Raumerfüllung ist. Kleinere Volumzunahme, event. Abnahme, wird beobachtet, wenn ein Sauerstoffatom zwischen Alkyle und Wasserstoff tritt, namentlich wenn bereits andere Hydroxyle vorhanden waren; grössere Volumzunahme, wenn der Hydroxylsauerstoff zwei Alkyle verbindet oder wenn Carbonylsauerstoff zugegen ist.

Um ein Atom Carbonylsauerstoff unterscheiden sich die Aldehyde von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe. Die Differenz der Molecularvolume solcher Verbindungen kann für folgende Beispiele berechnet werden:

	Formel	Mol.-Vol. (bei 0^0)	Diff. (bei 0^0)	Mol.-Vol. (bei den Siedep.)	Diff. (bei den Siedep.)
Butyraldehyd	C_4H_8O	87,7	— 2,1	96,5	+ 6,6
Butylen	C_4H_8	89,8		89,9	
Valeraldehyd	$C_5H_{10}O$	104,5	+ 0,2	118,5	+ 8,3
Amylen	C_5H_{10}	104,3		110,2	

Der Zutritt eines Atoms Carbonylsauerstoff vermehrt hiernach das Molecularvolum bei den Siedepunkten um 6,6 bis 8,3. Diese Zahlen fallen in die Grenzen, in welchen das Volum des Hydroxylsauerstoffs schwankt. — Bei Null Grad erscheinen die Molecularvolume der verglichenen Verbindungen nahe gleich gross. Indessen ist zu bemerken, dass die Olefine eine Kohlenstoffdoppelbindung enthalten, deren Umwandlung in eine einfache, nach den früheren Erfahrungen bei 0⁰ eine Verminderung des Molecularvolums um ca. 25 bewirkt; um ebenso viel würde also durch den Zutritt des Carbonylsauerstoffs das Molecularvolum wieder vergrössert werden.

Zu ähnlichen Werthen gelangt man auf anderem Wege, durch Vergleichung mit gesättigten Verbindungen. Man kann sich nämlich aus dem Aldehyd den Sauerstoff abgetrennt und die übrigen Bestandtheile etwa mit Hexan zu Octan verbunden denken. Die Volumdifferenz, welche dieser Umwandlung entspricht, berechnet sich wie folgt:

	Bei 0^0	Bei den Siedepunkten
$C_2H_4O + C_6H_{14}$	54,33 + 127,2 = 181,5	56,4 + 140,0 = 196,4
C_8H_{18}	158,3	186,3
Differenz für O	23,2	10,1

Die Differenzen für das Volum des Carbonylsauerstoffs (23,2 bei 0⁰ und 10,1 bei den Siedepunkten) sind hiernach in der That von den oben gefundenen nicht weit verschieden.

Vertauschung von Carbonylsauerstoff gegen H_2.

	Formel	Mol.-Vol. bei 0°	Diff. bei 0°	Mol.-Vol. bei den Siedep.	Diff. bei den Siedep.
A. Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.					
Butyraldehyd	C_4H_8O	87,7	— 8,8	96,3	— 0,2
Butan	C_4H_{10}	96,5		96,5	
Valeraldehyd	$C_5H_{10}O$	104,5	— 7,9	118,5	+ 1,3
Pentan	C_5H_{12}	112,4		117,2	
Benzaldehyd	C_7H_6O	99,2	— 5,2	118,4	+ 0,5
Toluol	C_7H_8	104,4		117,9	
Cuminol	$C_{10}H_{12}O$	149,8	— 1,4	189,2	+ 4,7
Cymol	$C_{10}H_{14}$	151,2		184,5	
B. Säuren und Alkohole.					
Ameisensäure	CH_2O_2	37,0	— 2,4	41,0	— 1,6
Methylalkohol	CH_4O	39,4		42,6	
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	55,9	— 1,0	63,9	+ 1,6
Aethylalkohol	C_2H_6O	56,9		62,3	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	72,9	— 0,3	85,7	+ 4,4
Propylalkohol	C_3H_8O	73,2		81,3	
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	89,9	+ 0,2	108,2	+ 6,3
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	89,7		101,9	
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	106,4	+ 0,4	129,9	+ 6,5
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	106,0		123,4	
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	122,5	+ 0,2	152,6	+ 6,6
Hexylalkohol	$C_6H_{14}O$	122,3		146,0	
Heptylsäure	$C_7H_{14}O_2$	139,4	+ 0,6	174,2	+ 6,3
Heptylalkohol	$C_7H_{16}O$	138,8		167,9	
Octylsäure	$C_8H_{16}O_2$	155,0	+ 0,1	197,6	+ 7,3
Octylalkohol	$C_8H_{18}O$	154,9		190,3	
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	—	—	126,9	+ 3,2
Benzylalkohol	C_7H_8O	—		123,7	
C. Säureester und Alkyläther.					
$CH_3 . O . C_2H_5$		82,6	— 4,4	84,0	+ 0,6
$CHO . O . C_2H_5$		78,2		84,6	
$CH_3 . O . C_4H_9$		115,0	— 3,3	127,2	+ 0,4
$CHO . O . C_4H_9$		111,7		127,6	
$CH_3 . O . C_8H_{17}$		179,3	— 2,7	219,8	+ 0,5
$CHO . O . C_8H_{17}$		176,6		220,3	
$C_2H_5 . O . CH_3$		82,6	— 6,0	84,0	— 0,8
$C_2H_3O . O . CH_3$		76,6		83,2	
$C_4H_9 . O . CH_3$		115,0	— 4,3	127,2	— 0,5
$C_4H_7O . O . CH_3$		110,7		126,7	
$C_8H_{17} . O . CH_3$		179,3	— 3,0	219,8	— 0,3
$C_8H_{15}O . O . CH_3$		176,3		220,1	
$C_4H_9 . O . C_4H_9$		164,9	— 3,1	197,3	+ 0,5
$C_4H_7O . O . C_4H_9$		161,8		197,8	
$C_8H_{17} . O . C_8H_{17}$		294,4	— 2,6	403,6	— 0,7
$C_8H_{15}O . O . C_8H_{17}$		291,8		404,3	
$C_2H_5 . O . C_2H_5$		100,3	— 6,3	106,1	— 0,1
$C_2H_3O . O . C_2H_5$		94,0	— 1,0	106,0	+ 3,9
$C_2H_3O . O . C_2H_3O$		93,0		110,0	

Andere Beobachtungen, welche über das Volum des Carbonylsauerstoffs unmittelbare Auskunft geben könnten, sind nicht vorhanden. Nach den wenigen Beispielen aber bleibt es, namentlich bei den Siedepunkten, gänzlich unentschieden, ob Carbonyl- und Hydroxylsauerstoff wirklich an der Raumerfüllung flüssiger Verbindungen in ungleichem Maasse theilnehmen.

Schliesslich möge noch gezeigt werden, mit welcher Annäherung die oben erwähnte Regel gilt, wonach die Vertauschung von H_2 gegen Carbonylsauerstoff das Molecularvolum um einen kleinen constanten Betrag vermehren sollte. Die Substitution von O für H_2 verwandelt Kohlenwasserstoffe in Aldehyde (Tabelle A), Alkohole in Säuren (Tabelle B) und Alkyläther in Säureester (Tabelle C). Die auf S. 445 zusammengestellten Beobachtungen lehren nun, dass die Volumdifferenzen, welche diesen Substitutionsvorgängen entsprechen, in den drei bezeichneten Fällen keineswegs als constant angesehen werden können. — Bei Null Grad sind die Molecularvolume von Alkoholen und Säuren unter einander nahe gleich gross; die Aldehyde dagegen entstehen aus den Kohlenwasserstoffen unter Volumverminderung und ebenso die Säureester aus den Alkyläthern. — Bei den Siedepunkten bleibt das Molecularvolum nahe ungeändert, wenn Kohlenwasserstoffe in Aldehyde übergehen (Cymol-Cuminol ausgenommen), oder wenn Alkyläther in Säureester verwandelt werden. Namentlich in dem letzteren Falle, der an zahlreichen Beispielen untersucht werden kann, sind die Volumdifferenzen stets klein, bald positiv, bald negativ. Aber die Umwandlung des Aethylacetats in Essigsäureanhydrid, durch Eintritt eines zweiten Carbonylsauerstoffs, bringt schon eine deutliche Volumzunahme hervor, und allgemein vergrössert sich das Molecularvolum erheblich, wenn Alkohole in Säuren übergehen. Die Volumzunahme ist von der Propionsäure bis zur Octylsäure ziemlich nahe constant, und nur für die niedrigsten Homologen kleiner. — Die bei den Siedepunkten beobachteten Differenzen liegen zwischen $-1{,}6$ und $+7{,}3$. Das Atomvolum des Carbonylsauerstoffs könnte deshalb nach der angeführten Regel auch nicht genau bestimmt werden, selbst wenn das Volum von H_2 zuverlässiger bekannt wäre.

Die regelmässige Verschiedenheit der betrachteten Volumdifferenzen weist aber wieder deutlich auf eine Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff und den sonstigen Bestandtheilen der verglichenen Verbindungen hin, die sich in der Raumerfüllung bemerklich macht.

16. Nachdem sich nun herausgestellt hat, dass für die wichtigsten Elemente der organischen Verbindungen, für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, keine constanten Werthe des Atomvolums angegeben werden können, erscheint überhaupt der Versuch gescheitert, das Molecularvolum flüssiger Verbindungen einfach als Summe der Atomvolume ihrer Elemente darzustellen. Da die Constitution und die Wechselwirkung der Bestandtheile auf die Raumerfüllung einer Verbindung erheblichen Einfluss haben, so kann die Abhängigkeit von der Zusammensetzung nicht in die einfache Regel zusammengefasst werden, welche man früher angenommen hat. Man kann daher auch nur mit Beschränkung die Frage weiter verfolgen, welchen verschiedenen Antheil verschiedenartige Elemente an der Raumerfüllung ihrer Verbindungen haben. Eine bestimmte Antwort ist besten-

falls zu erwarten, wenn gleichconstituirte Verbindungen verglichen werden können, in welchen verwandte Elemente analoge Functionen übernommen haben, z. B. analoge Verbindungen der Halogene etc. Indessen kann selbst eine derartige Vergleichung keine völlig constanten Resultate ergeben. Denn in den vorangehenden Paragraphen hat sich u. A. gezeigt, dass isomere Halogenverbindungen trotz gleicher Verkettung der Atome ungleiches Molecularvolum haben können, und dass die Vertauschung von Wasserstoff gegen Halogene unter verschiedenen Umständen erheblich verschiedene Volumänderung bewirken kann (§ 11, S. 387). Danach kann nicht behauptet werden, dass die Halogenatome in allen ihren flüssigen Verbindungen unter vergleichbaren Bedingungen gleich grossen Antheil an der Raumerfüllung nehmen, und es kann auch nicht erwartet werden, dass die Vertauschung der Halogene unter einander in allen Fällen genau gleiche Volumdifferenzen hervorbringe. In der That ergab sich bereits aus der Vergleichung der Aethylenderivate $C_2H_4Cl_2$, C_2H_4ClBr und $C_2H_4Br_2$, dass die Vertauschung des ersten Cl gegen Br eine viel kleinere Volumvermehrung bedingt, als die Vertauschung des zweiten Cl (vergl. S. 388).

Aus der folgenden Tabelle ist nun zu ersehen, wie gross ungefähr die Volumdifferenzen zwischen analogen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen sind. Es sind darin hauptsächlich Monoderivate aufgenommen, aber auch einige Verbindungen mit zwei oder drei Halogenatomen. Bei den letzteren ist unter „Diff.“ der durchschnittliche Betrag der Volumänderung für die Vertauschung je eines Halogenatoms angegeben:

Mol.-Vol. von	Bei 0°					Bei den Siedepunkten				
	R = Cl	Diff.	R = Br	Diff.	R = J	R = Cl	Diff.	R = Br	Diff.	R = J
CH_3R . .	—	—	55,3	5,3	60,6	—	—	55,7	8,4	64,1
C_2H_5R . .	69,8	4,0	73,8	4,7	78,5	71,1	6,4	77,5	8,2	85,7
C_3H_7R . .	85,8	2,9	88,7	6,3	95,0	91,5	5,5	97,0	9,8	106,8
C_4H_9R . .	101,7	3,0	104,7	6,6	111,3	112,7	5,9	118,6	9,9	128,5
$C_5H_{11}R$ . .	117,9	3,0	120,9	6,9	127,8	135,3	5,9	141,2	10,0	151,2
$C_6H_{13}R$ . .	—	—	137,9	6,3	144,2	—	—	162,8	12,7	175,5
C_3H_5R . .	79,4	3,3	82,7	6,9	89,6	84,7	5,8	90,5	11,4	101,9
$C_2H_4R_2$ . .	77,1	2 × 3,9	84,9	—	—	85,3	2 × 6,1	97,5	—	—
CHR_3 . .	78,0	3 × 3,7	89,0	—	—	84,5	3 × 6,3	103,5	—	—
PR_3	85,0	3 × 2,5	92,4	—	—	93,4	3 × 5,0	108,3	—	—
Mittel der Diff.		3,3		6,1			5,9		10,1	

Das Molecularvolum der analogen Halogenverbindungen nimmt in allen Fällen mit steigendem Atomgewichte der Halogene zu; die Jodverbindungen haben grösseres Molecularvolum als die Bromverbindungen, und diese grösseres als die Chlorverbindungen, sowohl bei 0° als auch bei den Siedepunkten. Das Molecularvolum wächst aber bei Weitem nicht in gleichem Verhältniss mit der Masse der Molecüle. Man sieht dies am deutlichsten daran, dass die specifischen Gewichte ebenfalls rasch mit dem Atomgewicht der Halogene zunehmen. Als Beispiel mögen die

Halogenverbindungen des Propyls angeführt sein; die Moleculargewichte derselben verhalten sich zu einander wie 1:1,55:2,15, die specifischen Gewichte wie 1:1,52:1,96 und die Molecularvolume nur wie 1:1,01:1,11.

	Mol.-Gew.	Specif. Gew. bei 0^0	Mol.-Vol.
C_3H_7Cl	78,3	0,9123	85,8
C_3H_7Br	122,7	1,3853	88,7
C_3H_7J	168,5	1,7863	95,0

Die betrachteten Volumdifferenzen sind annähernd constant für gleiche Unterschiede in der Zusammensetzung. Sie betragen zwischen Chlor- und Bromverbindungen 2,5 bis 4,0 bei 0^0, und 5,0 bis 6,4 bei den Siedepunkten; zwischen Brom- und Jodverbindungen 4,7 bis 7,9 bei 0^0, und 8,2 bis 12,7 bei den Siedepunkten. Die Abweichungen sind im Allgemeinen unregelmässig vertheilt; nur die Differenzen zwischen Bromiden und Jodiden bei den Siedepunkten scheinen mit dem Moleculargewichte stetig anzusteigen.

Durchschnittlich vermehrt sich das Molecularvolum durch Vertauschung von Cl gegen Br um 3,3 bei 0^0 und um 5,9 bei den Siedepunkten; und durch Vertauschung von Br gegen J um 6,1 bei 0^0 und um 10,1 bei den Siedepunkten. Der Unterschied zwischen Chloriden und Bromiden ist kleiner, als der Unterschied zwischen Bromiden und Jodiden, wie ja auch die Unterschiede der Atomgewichte in demselben Sinne verschieden sind. (Vgl. über die Halogene in starren Verbindungen § 5, S. 365.)

Nach mehrfach erwähnten Beobachtungen (vgl. § 12, S. 400) darf man annehmen, dass das Brom in seinen flüssigen Verbindungen annähernd denselben Raum einnimmt, wie im freien, flüssigen Zustande. Danach kann man vermittelst der oben berechneten Volumdifferenzen auch das Volum des Chlors und des Jods in ihren flüssigen Verbindungen näherungsweise bestimmen. Das Volum von Br beträgt nach der directen Beobachtung bei $0^0 = 25{,}0$ und bei dem Siedepunkte $= 26{,}7$. Daraus ergiebt sich das Volum von Cl bei 0^0 gleich $25{,}0 - 3{,}3 = 21{,}7$ und bei den Siedepunkten gleich $26{,}7 - 5{,}9 = 20{,}8$; und das Volum des Jods bei 0^0 gleich $25{,}0 + 6{,}1 = 31{,}1$ und bei den Siedepunkten gleich $26{,}7 + 10{,}1 = 36{,}8$. Zur Controle dieser hypothetischen Werthe kann das Molecularvolum des flüssigen Chlorjods, ClJ, dienen; dasselbe wurde bei 0^0 gleich 50,9 und bei dem Siedepunkte gleich 56,8 gefunden, während obige Zahlen in guter Uebereinstimmung bei 0^0 $21{,}7 + 31{,}1 = 50{,}8$, und bei den Siedepunkten $20{,}8 + 36{,}9 = 57{,}5$ ergeben würden.

Ueber das Volum des Fluors in seinen flüssigen Verbindungen kann näherungsweise das Molecularvolum des Arsentrifluorids (49,5 bei 0^0 und 53,8 bei dem Siedepunkte), verglichen mit dem Molecularvolum des Arsentrichlorids (82,1 bei 0^0 und 94,4 bei dem Siedepunkte), Auskunft geben. Das erstere ist kleiner und die Differenz beträgt bei 0^0 32,6 oder $3 \times 10{,}8$ und bei den Siedepunkten 40,6 oder $3 \times 13{,}5$. Die Vertauschung von je einem Cl gegen ein Fl vermindert also das Molecularvolum um 10,8, resp. um 13,5, und das Volum von Fl in seinen flüssigen Verbindungen kann daher ungefähr gleich $21{,}7 - 10{,}8$

= 10,9 bei 0° oder gleich 20,8 — 13,5 = 7,3 bei den Siedepunkten gesetzt werden.

Das Volum der vier Halogene in ihren flüssigen Verbindungen steigt mit dem Atomgewichte, aber nicht in demselben Verhältnisse; die schwereren Atome erscheinen zugleich dichter:

	Atomgew.	Atomvolum	
		bei 0^0	bei d. Siedep.
Fl	19,1	10,9	7,8
Cl	35,4	21,7	20,8
Br	79,7	25,0	26,7
J	126,5	31,1	36,8

Im Anschluss an das Chlor kann man ferner das Volum des Cyans zu bestimmen versuchen. Die Untersuchung möge zugleich auf andere Stickstoffverbindungen ausgedehnt werden, auf Amine und Nitroderivate, obwohl die Vergleichbarkeit mindestens bezüglich der Amine zweifelhaft bleibt. In der folgenden Zusammenstellung sind neben den Molecularvolumen die Differenzen angegeben, welche durch die Vertauschung von CN, NH_2 und NO_2 gegen Cl bedingt werden.

Stickstoffverbindungen.

	Mol.-Vol.	Diff.	Mol.-Vol.	Diff.
	bei 0^0		bei den Siedep.	
C_2H_5Cl	69,8		71,1	
		— 1,0		+ 7,2
C_2H_5CN	68,8		78,3	
		— 5,8		— 5,9
$C_2H_5NH_2$	64,0		65,2	
C_4H_9Cl	101,7		112,7	
		0		+ 7,0
C_4H_9CN	101,7		119,7	
		— 4,0		— 6,5
$C_4H_9NH_2$	97,7		106,2	
$C_5H_{11}Cl$	117,9		135,3	
		+ 0,1		+ 5,1
$C_5H_{11}CN$	118,0		140,4	
		— 4,6		— 8,5
$C_5H_{11}NH_2$	113,3		126,8	
C_6H_5Cl	95,0		114,3	
		+ 4,4		+ 7,3
C_6H_5CN	100,4		121,6	
		— 5,4		— 7,9
$C_6H_5NH_2$	89,6		106,4	
		+ 7,3		+ 10,6
$C_6H_5NO_2$	102,3		124,9	

Die Vergleichung ergiebt bei den Siedepunkten das Molecularvolum der Cyanverbindungen um 5 bis 7 grösser, das der Amine um 6 bis 8 kleiner, als das Molecularvolum der entsprechenden Chloride. — Bei Null Grad haben Chloride und Cyanverbindungen der Fettreihe annähernd gleiches Molecularvolum, während das Molecularvolum des

Cyanphenyls um 4,4 grösser ist als das des Chlorbenzols. — Der Eintritt von NH_2 für Chlor bewirkt dagegen auch bei 0° in allen Fällen eine Volumverminderung (um ca. 4 bis 6). — Die Substitution von NO_2 für Cl endlich, die nur an den Benzolderivaten verfolgt werden kann, bedingt eine Volumvermehrung von 7,3 bei 0° und von 10,6 bei den Siedepunkten.

Setzt man, um annähernd das Volum der stickstoffhaltigen Atomgruppen in ihren flüssigen Verbindungen zu bestimmen, das Volum von Cl gleich den oben berechneten Werthen, so ergiebt sich aus dem Mittel der eben betrachteten Volumdifferenzen das Volum von

	bei 0°	bei den Siedep.
CN	22,8	27,5
NH_2	16,7	13,8
NO_2	29,0	31,4

Das Volum des freien, durch Druck verflüssigten Cyans beträgt bei 17°, d. i. ca. 38° über dem Siedepunkte, etwa 29,5 für CN, und das Volum von NO_2 in der flüssigen Untersalpetersäure, besser übereinstimmend, bei 0° 30,9 und bei dem Siedepunkte 31,9.

Ueber das Volum des Stickstoffs selbst können die angeführten Beobachtungen keinen Aufschluss geben, so lange das Volum von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff unbestimmt bleibt.

An einigen Beispielen kann ferner der Einfluss beobachtet werden, welchen die *Vertauschung von Schwefel gegen Sauerstoff* auf die Raumerfüllung ausübt. Die Schwefelverbindungen haben grösseres Molecularvolum, als die analogen Sauerstoffverbindungen. Der Unterschied beträgt bei den Siedepunkten 12,3 bis 16,8; bei 0°, weniger constant, 7,2 bis 15,2. Eine Abhängigkeit von der Natur der betreffenden Verbindungen ist an dem geringen Beobachtungsmateriale nicht zu erkennen.

Schwefel- und Sauerstoffverbindungen.

		Specif. Gew.	Mol.-Gew.	Diff.	Mol.-Gew.	Diff.
		bei 0°			bei den Siedep.	
Schwefeläthyl	$C_4H_{10}S$	0,8367	107,5	7,2	121,0	14,9
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	0,7360	100,3		106,1	
Amylmercaptan	$C_5H_{12}S$	0,8548	121,6	15,2	140,1	16,8
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	0,8290	106,4		123,3	
Chlorschwefel	S_2Cl_2	1,7095	84,1	13,3	90,3	12,3
Thionylchlorid	$SOCl_2$	1,6767	70,8		78,0	
Phosphorthiochlorid	$POCl_3$	1,6682	101,3	11,7	116,1	14,7
Phosphoroxychlorid	$PSCl_3$	1,7116	89,6		101,4	

Endlich sollen noch die Chloride zweier Gruppen verwandter Elemente zusammengestellt werden, deren Volumverhältnisse im flüssigen Zustande untersucht sind, die *Trichloride von Phosphor, Arsen und*

Antimon, und die Tetrachloride von Kohlenstoff, Silicium, Titan und Zinn.

	Mol.-Gew.	Specif. Gew. bei 0°	Molecularvolum	
			bei 0°	bei d. Siedep.
PCl_3	137,1	1,613	85,0	93,4
$AsCl_3$	181,0	2,205	82,1	94,4
$SbCl_3$	228,1	—	—	97,5
CCl_4	153,4	1,432	94,0	103,7
$SiCl_4$	169,5	1,524	111,2	120,8
$TiCl_4$	189,5	1,760	107,6	124,5
$SnCl_4$	259,3	2,279	113,7	131,1

Die Molecularvolume bei den Siedepunkten nehmen in beiden Gruppen mit steigendem Atomgewichte der betreffenden Elemente stetig zu, aber weit langsamer als die Moleculargewichte; mit dem Volum wächst also zugleich wieder die Dichtigkeit der Verbindungen. Bei Null Grad nehmen die specifischen Gewichte gleichfalls stetig zu, die Molecularvolume aber nicht. Auffallend ist, dass das Siliciumchlorid mit seinem Molecularvolum nicht zwischen Kohlenstoff und Titan, sondern zwischen Titan und Zinn steht. Eine Erklärung für diese Unregelmässigkeit lässt sich nicht angeben.

17. Der heutige Zustand der Lehre von der Raumerfüllung flüssiger Verbindungen, der in den vorangehenden Paragraphen zu schildern versucht wurde, erscheint wenig befriedigend, wenn man bedenkt, wie viele mühevolle Arbeit diesem Gebiete zugewendet worden ist. Die einfachen Sätze, welche H. Kopp, der Begründer jener Lehre, aufstellen konnte, zu einer Zeit, wo die organische Chemie noch verhältnissmässig unentwickelt war, sie lassen sich heute nur noch zum kleineren Theile und mit erheblichen Einschränkungen aufrecht erhalten, und andere gleich einfache Beziehungen können nicht an ihre Stelle gesetzt werden.

Die Schuld mag wohl zum Theil an der Wahl der Vergleichsbedingungen liegen. Man kann praktisch die Volumverhältnisse nur entweder bei den Siedepunkten oder bei gleichen Temperaturen untersuchen. Bei gleichen Temperaturen gelten manche einfache Regelmässigkeiten mit grösserer Annäherung als bei den Siedepunkten, die ursprünglich als Vergleichstemperaturen angenommen waren. Andererseits aber stösst man auf Schwierigkeiten, welche bei den Siedepunkten nicht auftreten. Vielleicht ist daraus zu schliessen, dass weder bei den Siedepunkten noch bei gleichen Temperaturen Vergleichbarkeit in dem angestrebten Sinne besteht.

Wie dem aber auch sein möge, jedenfalls kommen noch andere Umstände hinzu, welche die Lehre von der Raumerfüllung flüssiger Verbindungen heute verwickelter erscheinen lassen als früher. Die verwickeltere Natur des Problems ist erst durch die umfassenderen Beobachtungen der neueren Zeit, die sich auf zahlreiche, früher nicht bekannte Verbindungen

erstrecken konnten, blossgelegt worden. Die Molecularvolume lassen sich nicht als Summe constanter Atomvolume der Elemente ansehen, weil eben, bei jeder Art der Vergleichung, die Zusammensetzung nicht allein über die Raumerfüllung entscheidet. Die Natur der Elemente, das Mengenverhältniss derselben, ihre Bindung, Gruppirung und gegenseitige Lagerung in den Molecülen, kurz alle die wechselseitigen Beziehungen, welche die ungeheure Mannigfaltigkeit der chemischen Eigenschaften gerade in der organischen Chemie erzeugen, wo doch die meisten Verbindungen aus verhältnissmässig wenigen Elementen zusammengesetzt sind, alle diese Beziehungen können vermuthlich auch auf die Raumerfüllung einwirken. Das Molecularvolum ist im Wesentlichen nicht bedingt durch das Volum der Atome, das vielleicht, gleich ihrer Masse, als unveränderlich angesehen werden könnte, sondern vielmehr durch die Configuration der Atome, auf welche zweifellos mannigfaltige Umstände einwirken können. Die fernere Untersuchung muss darauf gerichtet sein, die verschiedenartigen Einflüsse, welche sich gleichzeitig geltend machen, zu sondern, und jeden für sich unter wechselnden Bedingungen zu verfolgen.

Mit Rücksicht auf dieses Ziel scheint aber die Vergleichung bei gleichen Temperaturen, die ohnehin in weiterem Umfange durchgeführt werden kann, entschieden den Vorrang zu verdienen. Denn alle jene Umstände, welche auf die Raumerfüllung Einfluss haben, wirken in hohem Maasse auch auf die Siedepunkte ein. Die Vergleichung bei den Siedepunkten zeigt uns daher die Erscheinungen in doppelter Hinsicht verwickelt, und wenn sie dennoch in manchen Fällen scheinbar einfachere Beziehungen ergeben hat, so kann die Vermuthung nicht abgewiesen werden, dass dabei wichtige Züge des Bildes verwischt sind. Diejenigen Einflüsse, welche in Wirklichkeit für die Raumerfüllung maassgebend sind, werden bei gleichen Temperaturen klarer hervortreten. Es ist gezeigt worden, dass auch die Erfahrung zu Gunsten dieser Ansicht spricht.

18. Es bleibt nun noch in Kürze zu berichten, was über den Zusammenhang zwischen dem Volum flüssiger, homogener Gemische (Lösungen) und dem Volum ihrer Bestandtheile bekannt ist. Da man gewohnt ist, in solchen Gemischen die Eigenschaften der Bestandtheile weniger verändert zu finden, als in den eigentlichen chemischen Verbindungen, so erschien es selbstverständlich, dass auch ihr Volum nahe gleich der Summe der Volume der Bestandtheile sein werde. Die Untersuchung richtete sich deshalb von vornherein weniger darauf, diese annähernde Gleichheit zu constatiren, als vielmehr den Sinn und die Grösse der Abweichungen zu bestimmen.

Die Bildung homogener, flüssiger Gemische ist fast ausnahmslos von mehr oder minder grossen Volumänderungen begleitet, auch dann, wenn die Bestandtheile vor der Vermischung bereits im flüssigen Aggregatzustande sich befanden. Das Volum einer Mischung zweier Flüssigkeiten ist meistens kleiner, zuweilen aber auch grösser, als die Summe der Volume der Bestandtheile vor der Vermischung[1]). Contraction ist z. B. beobachtet worden bei der Vermischung von Wasser mit Alkohol oder mit Blausäure, von Alkohol mit Aether oder mit Chloroform; Aus-

---

[1]) Bussy und Buignet, Ann. chim. ph. [4] 4, 18, 1865.

dehnung dagegen bei der Vermischung von Schwefelkohlenstoff mit Alkohol oder mit Chloroform.

Diese Thatsachen erinnern daran, dass auch die Wärmeentwickelung bei der Vermischung zweier Flüssigkeiten bald positiv, bald negativ sein kann (vergl. in der zweiten Abtheilung § 448). Es besteht indessen keine einfache Beziehung zwischen diesen Erscheinungen, wie man etwa vermuthen könnte. Die Contraction ist von Wärmeentwickelung begleitet bei den Alkohol-Wasser-Gemischen, und die Ausdehnung von Wärmebindung bei den Alkohol-Schwefelkohlenstoff-Gemischen; dagegen mengen sich Wasser und Blausäure mit Contraction und zugleich unter Abkühlung, und die Gemische von Alkohol und Chloroform contrahiren sich sämmtlich, obwohl dabei, je nach dem Mischungsverhältniss, bald Erwärmung, bald Abkühlung stattfinden kann.

Wenn zwei Flüssigkeiten sich in jedem Verhältniss vermischen lassen, so ändert sich die Dichte der Mischungen continuirlich mit der Zusammensetzung. Bei einem gewissen Mischungsverhältniss erreicht alsdann die Abweichung von der Summe der Volume der Bestandtheile ein Maximum. Als Beispiel soll das Verhalten der Mischungen von Wasser mit Alkohol, mit Essigsäure und mit Schwefelsäure dienen:

Mischungen mit Wasser.

Gewichts-Procente	Alkohol bei 10°		Essigsäure bei 20°		Schwefelsäure b. 15°	
	specif. Gew.	Contract. in Proc.	specif. Gew.	Contract. in Proc.	specif. Gew.	Contract. in Proc.
10	0,9841	0,93	1,0126	0,94	1,069	2,1
20	0,9726	2,05	1,0261	1,81	1,146	4,4
30	0,9600	3,42	1,0383	2,54	1,223	5,9
40	0,9425	3,97	1,0488	3,09	1,306	7,2
46	0,9325	4,05[1])	—	—	—	—
50	0,9218	4,02	1,0575	3,45	1,399	8,7
60	0,8994	3,75	1,0642	3,59	1,503	9,9
62,5	—	—	1,0656	3,59[1])	—	—
70	0,8761	3,25	1,0686	3,49	1,615	10,8
73,1	—	—	—	—	1,652	11,0[1])
80	0,8521	2,55	1,0699[1])	3,06	1,733	10,9
90	0,8266	1,54	1,0660	2,12	1,823	7,9
95	—	—	1,0606	1,30	—	—
100	0,7979	—	1,0497	—	1,842	—

[1]) Maximum.

In der Tabelle ist der Gehalt der einzelnen Mischungen an demjenigen Bestandtheile, welcher mit Wasser vermischt ist, in Gewichtsprocenten angegeben, und danach zunächst das specifische Gewicht der betreffenden Mischung. Das specifische Gewicht der Mischungen müsste, wenn die Bestandtheile ihr Volum unverändert beibehalten hätten, stets zwischen den specifischen Gewichten der Bestandtheile liegen und sich dem einen oder dem anderen mehr und mehr nähern, während der Gehalt der Mischung an dem betreffenden Bestandtheile zunimmt. Wenn nun aber, wie in den drei betrachteten Fällen, die Vermischung unter Contrac-

tion erfolgt, so wird das specifische Gewicht der Mischung grösser, als es ohnedies wäre, und es kann unter Umständen grösser als das specifische Gewicht des dichteren Bestandtheiles werden. Alsdann zeigt sich bei einem gewissen Mischungsverhältniss ein Maximum des specifischen Gewichtes. Ein solches Maximum findet man z. B. nach obiger Tabelle an einem Gemisch von Wasser mit ca. 80 Proc. Essigsäure, und auch an den Schwefelsäuremischungen ist dasselbe bei ca. 93 Proc. nachgewiesen worden. — Dieses Maximum des specifischen Gewichtes ist indessen als eine zufällige Erscheinung anzusehen, welche nicht in unmittelbarem Zusammenhange mit dem Maximum der Contraction steht. Denn der Eintritt jenes ersteren Maximums hängt nicht allein von der Grösse der Contraction ab, sondern auch von dem Verhältniss der specifischen Gewichte der Bestandtheile und von dem Gehalte der Mischungen an dem dichteren Bestandtheile.

Die Grösse der Contraction kann man leicht aus dem specifischen Gewichte der Mischungen und aus dem angegebenen Procentgehalte p der Mischungen berechnen, wenn man noch die specifischen Gewichte d_1 und d_2 der beiden Bestandtheile in reinem Zustande kennt. Es sind alsdann $V_1 = p/d_1$, und $V_2 = (100 - p)/d_2$ die Volume der unvermischten Bestandtheile, und $V = 100/d$ das Volum der entstandenen Mischung; die Contraction, bezogen auf 100 Volume der Bestandtheile, ist also $C = (V_1 + V_2 - V)\frac{100}{V_1 + V_2}$, worin die angegebenen Werthe für V_1 und V_2 einzusetzen sind.

Nach dieser Formel sind die in obiger Tabelle angegebenen Contractionen berechnet. Man sieht, dass dieselben in allen drei Fällen mit steigender Menge des dem Wasser beigemischten Bestandtheiles wachsen bis zu dem bezeichneten Maximum, und darauf wieder abnehmen. Die Mischungen mit grösster Contraction enthalten ca. 46 Proc. Alkohol, circa 62,5 Proc. Essigsäure und ca. 73 Proc. Schwefelsäure. An den Essigsäuremischungen ersieht man deutlich, dass das Maximum der Contraction nicht mit dem Maximum des specifischen Gewichtes zusammenfällt; das letztere wird erst bei höherem Essigsäuregehalte erreicht.

Mit steigender Temperatur ändert sich die Grösse der Contractionen, aber meistens scheint das Maximum bei demselben Mengenverhältniss stehen zu bleiben. Dieser Umstand unterstützt die Ansicht, dass die Contraction durch die Bildung einer Verbindung nach festen Verhältnissen innerhalb der Mischung bedingt werde, eine Ansicht, welche durch die Zusammensetzung der Gemische mit grösster Contraction nahe gelegt wird. Diese Zusammensetzung entspricht ungefähr einem einfachen Verhältniss, wenn sie durch die Moleculargewichte ausgedrückt wird. Eine Verbindung $C_2H_6O + 3H_2O$ würde 46 Proc. Alkohol enthalten, eine Verbindung $C_2H_4O_2 + 2H_2O$ 62,5 Proc. Essigsäure, und eine Verbindung $SO_4H_2 + 2H_2O$ 73,1 Proc. Schwefelsäure, und in nächster Nähe eben dieser Verhältnisse liegt das Maximum der Contraction in den drei betrachteten Fällen; aber freilich lässt sich kaum entscheiden, ob es genau damit zusammenfällt, da die Grösse der Contraction in der Nähe des Maximums sich sehr langsam mit wechselnder Zusammensetzung ändert.

Man darf sich nun keinenfalls vorstellen, dass die gesammte Menge des Wassers oder der anderen Bestandtheile in Form jener Verbindungen

in der Mischung vorhanden sei, und nur der Ueberschuss des einen oder des anderen Bestandtheiles unverbunden. Derartige Verbindungen sind stets leicht zersetzbar; sie werden daher in der Mischung dissociirt sein bis auf einen bestimmten Antheil, welcher mit dem Mischungsverhältniss wechselt. Von diesem Antheile würde alsdann die Grösse der Contraction abhängen. Diese Annahme scheint jedoch allein nicht ausreichend, um die beobachteten Volumänderungen zu erklären. Dies zeigt sich, wenn man untersucht, wie sich die Contraction ihrer absoluten Grösse nach (nicht in Procenten ausgedrückt) ändert, während zu einer Mischung von derjenigen Zusammensetzung, welche der vermutheten Verbindung entspricht, ein Ueberschuss eines der Bestandtheile hinzugefügt wird. Durch einen wachsenden Ueberschuss eines Bestandtheiles sollte nämlich nach den Gesetzen der Massenwirkung (vergl. in der zweiten Abtheilung § 523 ff.) die Menge der unzersetzten Verbindungen in dem Gemisch sich stetig vergrössern, und danach wäre zu erwarten, dass auch die Contraction stets vermehrt würde. Die Berechnung lehrt aber, dass dies nicht ohne Ausnahme stattfindet.

In den folgenden Tabellen sind die Contractionen in Cubikcentimetern angegeben, welche bei der Vermischung der voranstehenden, in Grammmolecülen ausgedrückten Mengen von Wasser und Essigsäure, resp.

Essigsäurewassermischungen.

Mischungsverhältniss in Grammmolecülen		Contraction in cbcm
$C_2H_4O_2$	H_2O	
1	30,0	5,77
1	13,3	5,41
1	7,79	4,97
1	5,00	4,47
1	3,33	3,94
1	2,22	3,39
1	2	3,24*
1,40	2	3,94
2,40	2	5,21
5,40	2	7,30
11,4	2	9,11

Alkoholwassermischungen.

Mischungsverhältniss in Grammmolecülen		Contraction in cbcm
C_2H_6O	H_2O	
1	48,6	3,64
1	23,2	4,12
1	10,2	4,75
1	5,94	5,27
1	3,83	4,66
1	3	4,18*
1,17	3	4,53
1,76	3	5,44
2,74	3	6,48
4,70	3	7,88
10,6	3	9,89

Alkohol auftreten. Die Mengenverhältnisse sind so gewählt, dass die Mischungen stets mindestens ein Moleculargewicht der vermutheten Verbindungen enthalten könnten. — Die Mischungen der Essigsäure scheinen danach der Voraussetzung zu genügen. Man sieht deutlich, dass die Contraction am kleinsten ist bei derjenigen Mischung, welche nach der Formel $C_2H_4O_2 + 2H_2O$ zusammengesetzt ist (mit 62,5 Proc. Essigsäure, wo die procentische Contraction ihr Maximum erreicht), und dass dieselbe von da an grösser und grösser wird, wenn die Menge des einen oder des anderen Bestandtheiles sich vermehrt. Aehnliches würde auch an den Schwefelsäure-Wasser-Mischungen zu erkennen sein. Die Erscheinungen sind ganz ähnlich denjenigen bei der Vermischung von Methyläther

und Chlorwasserstoff im Gaszustande, welche gleichfalls auf die partielle Bildung einer Verbindung nach festem Verhältniss zurückgeführt werden (zweite Abtheilung, § 529).

Die Mischungen von Alkohol und Wasser zeigen jedoch ein anderes Verhalten. Die Contraction wird zwar anfänglich auch grösser, wenn man zu einer Mischung, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_2H_6O + 3H_2O$ ausgedrückt wird, einen Ueberschuss eines der Bestandtheile hinzufügt. Allein wenn die Wassermenge über $6H_2O$ gestiegen ist, wird die Contraction wieder kleiner. Jeder weitere Wasserzusatz bewirkt nicht mehr Verminderung des Volums, sondern Ausdehnung. Wenn also wirklich die Contraction durch die Bildung einer Verbindung nach festen Verhältnissen zu erklären ist, so muss doch ausserdem noch eine andere Ursache vorhanden sein, welche die Ausdehnung bei gewissen Mischungsverhältnissen bedingt.

Man hat noch mancherlei andere Gründe zu Gunsten der Annahme vorgebracht, dass im Inneren eines Flüssigkeitsgemisches gewisse chemische Verbindungen der Bestandtheile (Hydrate und dergl.) enthalten seien. Diese Annahme lässt sich schon deshalb nicht von der Hand weisen, weil derartige Verbindungen vielfach im festen Zustande existiren. Wahrscheinlich sind sogar öfter mehrere solche Verbindungen, nach verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzt, gleichzeitig vorhanden. Aber auch noch andere Vorgänge sind denkbar, welche gleichfalls auf die Raumerfüllung möglicherweise Einfluss haben könnten, z. B. die Bildung von Molecularcomplexen, die mit fortschreitender Verdünnung nach und nach in Einzelmolecüle zerfallen, oder in wässerigen Lösungen namentlich die elektrolytische Dissociation oder Ionenspaltung. Da man aber alle derartigen Vorgänge im Inneren einer Flüssigkeit direct nicht wahrnehmen kann, so bleibt man auf Hypothesen angewiesen und es darf nicht Wunder nehmen, dass nur selten die Volumänderungen beim Vermischen zweier Flüssigkeiten durch eine bestimmte Annahme vollständig erklärt werden können.

19. Wenn gasförmige oder feste Körper mit einer Flüssigkeit zu einer Lösung sich vereinigen, so kommt noch die Volumänderung hinzu, welche durch die Aenderung des Aggregatzustandes bedingt ist. Durch die Absorption eines Gases wird dessen Volum auf einen sehr kleinen Bruchtheil vermindert, während das Volum der absorbirenden Flüssigkeit nur verhältnissmässig wenig sich vergrössert. Man hat z. B. gefunden, dass ein Volum Wasser durch die Aufnahme einer Volumeinheit verschiedener Gase um folgende Grössen zunimmt:

Stickstoff	0,00145	Vol.
Sauerstoff	0,00115	„
Wasserstoff	0,00106	„
Kohlensäure	0,00129	„
Ammoniak	0,00077	„

Um die genannten Gase mechanisch auf ein so kleines Volum zu comprimiren, müssten Druckkräfte bis zu 3000 Atmosphären aufgewendet werden. Die Volumvermehrung der Lösung ist ungefähr von derselben Grössenordnung, wie der Raum, welchen man sich in den betreffenden

Gasmengen von der Masse der Molecüle ausgefüllt denken muss. Das Gas verhält sich in der flüssigen Lösung bezüglich der Raumerfüllung wie eine Flüssigkeit.

20. Man kann sich überhaupt wohl die Bestandtheile einer flüssigen Mischung nicht anders als im flüssigen Zustande vorstellen. Die Volumänderung, welche sich beim Auflösen fester Körper zeigt, wird daher gleichfalls aus zwei Theilen zusammengesetzt anzusehen sein, der erste von der Verflüssigung des festen Körpers, der zweite von der Vermischung mit dem flüssigen Lösungsmittel herrührend. Durch das Zusammentreffen dieser Volumänderungen verschiedenen Ursprunges, deren Sonderung nicht gelingt, muss die Erkenntniss einfacher Beziehungen zwischen den Volumen der Lösungen und ihrer Bestandtheile noch mehr erschwert werden, und in der That hat man trotz umfangreicher Untersuchungen keine nennenswerthen Resultate von allgemeinem Interesse in dieser Richtung erlangt.

Die vorliegenden Untersuchungen erstrecken sich hauptsächlich auf Lösungen von Salzen in Wasser. Sie zeigten, dass die Bildung dieser Lösungen aus den Bestandtheilen in der Regel unter Contraction erfolgt. Das Volum der Lösung ist kleiner als die Summe der Volume des Lösungsmittels und der ungelösten, festen Substanz. Bisweilen ist sogar das Volum der Lösung kleiner als dasjenige des Lösungsmittels, so z. B. bei allen Lösungen von Nickelsulfat in Wasser mit weniger als 7 Proc. wasserfreiem Salz. — Bekannte Ausnahmen von dieser Regel bilden Chlorammonium, Chlormagnesium und Weinsäure, deren wässerige Lösungen mehr Raum einnehmen, als die Summe ihrer Bestandtheile.

Beim Verdünnen concentrirter wässeriger Salzlösungen ist ausnahmslos fortschreitende Verdichtung beobachtet worden, welche sich asymptotisch einem Maximum nähert. Das Volum der Lösungen entfernt sich demnach um so mehr von dem Volum der Bestandtheile, oder übersteigt dasselbe in den Ausnahmefällen um so weniger, je grösser die Wassermenge ist, welche auf eine bestimmte Salzmenge kommt. Diese Erscheinung erinnert daran, dass auch die Wärmecapacität der Salzlösungen in der Regel kleiner ist, als die Summe der Wärmecapacitäten der Bestandtheile, und dass die Abweichung beim Verdünnen ausnahmslos in demselben Sinne zunimmt (vergl. in der zweiten Abtheilung § 446).

Vergleicht man Lösungen verschiedener Salze unter einander, so findet man, namentlich bei grösseren Verdünnungen, angenähert gültige Beziehungen zwischen dem Volum der Lösung und der Zusammensetzung der gelösten Salze. Den besten Ueberblick gewinnt man in diesem wie in allen ähnlichen Fällen, wenn man solche Mengen der Lösungen vergleicht, welche je ein Formelgewicht der gelösten Salze enthalten. Man kann die Volume dieser Mengen kurz als Molecularvolume der betreffenden Lösungen bezeichnen (in demselben Sinne, in welchem man von der Molecularwärme einer Salzlösung spricht, vergl. zweite Abtheilung, § 446). Die Erfahrung lehrt nun, dass die Molecularvolume der Salzlösungen in einfacher Weise von der Natur der Base und der Säure bestimmt werden, welche das gelöste Salz bilden. Bei gleicher Wassermenge unterscheiden sich die Molecularvolume der Lösungen zweier Salze, welche dieselbe Säure und verschiedene Metalle, oder dasselbe

Metall und verschiedene Säuren enthalten, um constante Beträge, die nur von der Natur der vertauschten Säuren oder Basen abhängen. Man kann sich danach das Molecularvolum einer jeden Lösung als eine Summe vorstellen aus einem Hauptantheil, welcher für alle Lösungen mit gleicher Wassermenge gleich gross ist, und aus zwei anderen Theilen, von welcher der eine durch die Base allein, der andere durch die Säure allein bestimmt wird. Es mag sogleich hinzugefügt werden, dass annähernd dieselbe Beziehung auch für die specifischen Gewichte der Salzlösungen gelten muss, welche dem Molecularvolumen umgekehrt proportional sind. An den specifischen Gewichten sind dieselben in der That zuerst aufgefunden und ausführlich untersucht worden [1]. Doch ist es zweckmässiger, bei der Betrachtung der Molecularvolume stehen zu bleiben, durch deren Einführung die fraglichen Regelmässigkeiten eine anschaulichere Bedeutung gewinnen.

Der oben ausgesprochene Satz hat, wie schon bemerkt, im Allgemeinen nur angenäherte Gültigkeit, und mitunter werden wohl auch beträchtlichere Abweichungen beobachtet. Die folgenden Angaben mögen den Grad der Annäherung zeigen. — Sehr nahe gleich gross sind z. B. in allen Fällen die Differenzen der Molecularvolume von Lösungen, welche Kalium- und Natriumsalze mit gleicher Säure in gleichen Wassermengen gelöst enthalten:

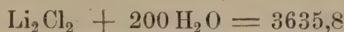
Zusammensetzung der Lösungen	Volume		Differenz
	$M = K_2$	$M = Na_2$	
$MSO_4 + 200\,H_2O$	3637,6	3616,6	21,0
$MCl_2 + 200$ „	3655,4	3635,0	20,4
$MBr_2 + 200$ „	3570,2	3659,6	20,6
$M(NO_3)_2 + 100$ „	1879,6	1858,6	21,0
$M(ClO_3)_2 + 200$ „	3693,0	3671,8	21,2
$MCO_3 + 200$ „	3618,4	3597,6	20,8
$M(C_2H_3O_2)_2 + 100$ „	1902,4	1881,6	20,8
$M(C_4H_4O_6) + 200$ „	3680,5	3659,9	20,6
$M(OH)_2 + 100$ „	1815,5	1795,4	20,1

Die Zusammensetzung und das Volum der Lösungen sind in beistehender Tabelle überall auf zwei Atomgewichte der Alkalimetalle bezogen, um auch die Salze zweibasischer Säuren unmittelbar zum Vergleiche heranziehen zu können. Man sieht, dass stets durch den Austausch von Na_2 gegen K_2 das Molecularvolum der Lösungen um etwa 21 Volumeinheiten verkleinert wird, und zwar scheint diese Differenz nicht abhängig zu sein von dem Wassergehalte der verglichenen Lösungen; denn sie ist merklich gleich gross, ob ein Moleculargewicht der betreffenden Salze mit 100 oder mit 200 H_2O vermischt ist.

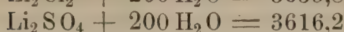
Die Lösungen der Lithiumsalze haben nahe dasselbe Molecularvolum, wie diejenigen der Natriumsalze mit gleicher Säure in gleicher Wassermenge, z. B.:

---

[1]) Valson, Compt. rend. **73**, 441, 1874. — Bender, Pogg. Ann. Phys. Chem. N. F. **20**, 560, 1883. — Nicol, Phil. Mag. **18**, 179, 1884.



$$Li_2Cl_2 + 200\,H_2O = 3635{,}8$$



$$Li_2SO_4 + 200\,H_2O = 3616{,}2$$

Dieses Beispiel zeigt besonders deutlich, dass das Volum der Lösungen nicht durch das Volum der festen Salze bestimmt wird. Denn im festen Zustande ist der Unterschied der Molecularvolume beinahe ebenso gross zwischen den Lithium- und Natriumsalzen, wie zwischen den Natrium- und Kaliumsalzen. Es sind z. B. die Molecularvolume der festen Chloride:



$$Li_2Cl_2 = 41{,}7, \quad Na_2Cl_2 = 54{,}4, \quad K_2Cl_2 = 74{,}6.$$

Für die Lösungen der Salze einiger anderer Metalle sind folgende Molecularvolume gefunden worden:

Lösungen	Mol.-Vol.	Differenzen gegen die Kaliumsalze
$SrCl_2 + 200\,H_2O$	3621,7	13,3
$Sr(NO_3)_2 + 200\,H_2O$	3643,9	14,7
$BaCl_2 + 200\,H_2O$	3626,5	8,5
$Ba(NO_3)_2 + 200\,H_2O$	3650,3	8,4
$CdCl_2 + 200\,H_2O$	3627,8	7,2
$CdSO_4 + 200\,H_2O$	3610,1	6,5
$NiCl_2 + 200\,H_2O$	3611,1	23,9
$NiSO_4 + 200\,H_2O$	3595,5	21,1
$CuCl_2 + 200\,H_2O$	3613,6	21,4
$CuSO_4 + 200\,H_2O$	3601,4	15,2

In der letzten Spalte dieser Tabelle sind die Differenzen gegen die Molecularvolume der Lösungen von Kaliumsalzen mit gleichen Säuren in gleicher Wassermenge angegeben. Man sieht, dass diese Differenzen für jedes Metall nahe gleich gross sind. Nur an den Kupfersalzen bemerkt man eine beträchtlichere Abweichung von der Regel.

An den mitgetheilten Zahlen kann leicht auch constatirt werden, ob und mit welcher Annäherung man gleich grosse Differenzen erhält, wenn man verschiedene Salze zweier bestimmten Säuren vergleicht. Es mögen hier die Volumdifferenzen zusammengestellt werden, welche sich bei der Vertauschung von Cl_2 gegen SO_4 in den Salzen verschiedener Metalle ergeben:

M	Volumdifferenz $MCl_2 - MSO_4$
Li_2	19,6
Na_2	18,4
K_2	17,8
Cd	17,7
Ni	15,6
Cu	12,2
H_2	2,7

Die Molecularvolume der Sulfate von Lithium, Natrium, Kalium und Cadmium unterscheiden sich demnach von denjenigen der entsprechenden Chloride in gleich verdünnter Lösung um Beträge, welche annähernd gleich gross sind. Bei den Salzen des Nickels und namentlich des Kupfers ist dagegen die Differenz entschieden kleiner. Man hat die Vermuthung ausgesprochen, diese Abweichung könne damit zusammenhängen, dass in den krystallisirten Sulfaten der Magnesiumgruppe ein Theil des Krystallwassers besonders fest gebunden erscheint (Halhydratwasser, vgl. zweite Abtheilung, § 327). — Das gewöhnliche Krystallwasser übt keinen merklichen Einfluss auf das Molecularvolum der Lösungen aus. Wenigstens findet man, wie oben zu ersehen ist, dieselbe Differenz zwischen den Sulfaten und Chloriden bei den Kalium- wie bei den Natriumsalzen, trotzdem beide Kaliumsalze und auch das Natriumchlorid wasserfrei krystallisiren, das Natriumsulfat dagegen mit $10 H_2O$. — Die Molecularvolume der freien Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure (auf äquivalente Mengen in gleicher Wassermenge bezogen) unterscheiden sich um einen viel geringeren Betrag, als die Molecularvolume ihrer Salze. Für die freien Säuren gilt die besprochene Regel nicht.

21. Von grossem Interesse in mehrfacher Beziehung sind die Volumänderungen bei der Bildung von Salzen durch Neutralisation in wässeriger Lösung[1]. Zunächst ist bemerkenswerth, dass die Neutralisation der löslichen starken Basen (Kali, Natron, Baryt, Thalliumoxyd) durch die verschiedensten Säuren von Ausdehnung begleitet ist. Eine Verminderung des Volums wurde nur bei der Neutralisation von Ammoniak und Aethylamin beobachtet; diese Ausnahme ist vermuthlich durch die abweichende Constitution der Ammoniaklösungen zu erklären. Die Ammoniaklösungen haben auch bei gleicher Verdünnung ein bedeutend grösseres Molecularvolum, als die löslichen alkalischen Hydroxyde.

Die umfassendsten Beobachtungen über die Volumänderungen bei der Neutralisation sind mit Lösungen angestellt, welche je ein Formelgewicht in Grammen KOH, NaOH oder NH_3, resp. eine äquivalente Menge verschiedener Säuren in einem Kilogramm enthielten, und es fand sich das Volum solcher Lösungen z. B. von:

$$KOH = 950{,}7 \text{ ccm}$$
$$NH_3 = 1007{,}4 \text{ „}$$
$$NO_3H = 966{,}6 \text{ „}$$

Vermischt man nun diese Lösungen so, dass neutrale Salze entstehen, und vergleicht das Volum der Mischung mit der Summe der Volume der Bestandtheile, so erhält man die Volumänderung bei der Neutralisation:

	Volume		
	vor der Mischung	nach der Mischung	Volumänderung
$NO_3H + KOH$	1917,3	1937,3	+ 20,0
$NO_3H + NH_3$	1974,0	1967,6	— 6,4

[1]) W. Ostwald, Journ. pr. Ch., N. F. **16**, **18**, **19**, **20**.

Der erwähnte Unterschied zwischen dem Ammoniak und den alkalischen Hydroxyden ist an diesem Beispiele zu ersehen. In gleicher Weise sind die Volumänderungen bei der Neutralisation einer grösseren Anzahl von Säuren durch Kali, Natron und Ammoniak bestimmt und berechnet worden. Die Ergebnisse sind weiter unten in einer Tabelle zusammengestellt.

Die Grösse der betrachteten Volumänderungen steht in naher Beziehung zu den Regelmässigkeiten, welche an den Molecularvolumen der Salzlösungen wahrgenommen worden sind. Es zeigt sich nämlich, dass die Volumänderungen, welche bei der Neutralisation zweier bestimmten Basen durch irgend eine Säure eintreten, stets um denselben Betrag verschieden sind, und ebenso die Volumänderungen bei der Neutralisation zweier bestimmten Säuren durch irgend eine Base. Man kann sich daher auch hier vorstellen, dass die gesammte Volumänderung in jedem Falle aus zwei Theilen zusammengesetzt sei, von welchen der eine durch die Base allein, der andere durch die Säure allein bestimmt wird. Daraus folgt dann unmittelbar die zuerst besprochene Regelmässigkeit zwischen den Molecularvolumen der neutralen Lösungen. Denn wenn das Volum jeder Base, welches bei gegebener Verdünnung einen gegebenen Werth hat, durch die Neutralisation mit einer beliebigen Säure um einen bestimmten, der Base eigenthümlichen Betrag sich ändert, und wenn dasselbe gilt bezüglich jeder Säure, so setzt sich offenbar das Volum der resultirenden Lösung des neutralen Salzes im Wesentlichen aus zwei Theilen zusammen, von welchen der eine durch die Base allein, der andere durch die Säure allein bestimmt ist. Die eine Regelmässigkeit bezüglich der Volumänderungen bei der Neutralisation hat die andere bezüglich der Molecularvolumen der Salzlösungen zur Folge, und beide gelten gleichzeitig mit derselben Annäherung.

In der folgenden Tabelle sind zur Uebersicht die Volumänderungen bei der Neutralisation einer Anzahl von Säuren durch Kali, Natron und Ammoniak zusammengestellt. Die Angaben beziehen sich wie in den oben ausgeführten Beispielen auf Lösungen, welche ein Formelgewicht

	Volumänderungen bei der Neutralisation		
	Kali	Natron	Ammoniak
Salpetersäure	+ 20,0	+ 19,8	− 6,4
Jodwasserstoff	+ 19,8	+ 19,6	− 6,4
Bromwasserstoff	+ 19,6	+ 19,3	− 6,6
Chlorwasserstoff	+ 19,5	+ 19,2	− 6,6
Trichloressigsäure	+ 17,4	+ 17,1	− 8,7
Dichloressigsäure	+ 12,9	+ 12,7	− 13,0
Ameisensäure	+ 12,4	+ 12,1	− 13,6
Schwefelsäure	+ 11,9	+ 11,5	− 14,4
Oxalsäure	+ 9,9	+ 9,7	− 16,1
Essigsäure	+ 9,5	+ 9,3	− 16,3
Weinsäure	+ 9,4	+ 9,2	− 17,0
Bernsteinsäure	+ 8,2	+ 7,9	− 17,6
Propionsäure	+ 7,8	+ 7,7	− 17,8
Buttersäure	+ 7,0	+ 6,8	− 18,6
Isobuttersäure	+ 6,3	+ 6,2	− 19,3

der genannten Basen oder eine äquivalente Menge der betreffenden Säuren in einem Kilogramm enthalten. Ein Pluszeichen bedeutet Ausdehnung, ein Minuszeichen Contraction.

Die Säuren sind in dieser Zusammenstellung nach der Grösse der Volumänderung bei ihrer Neutralisation geordnet und man sieht, dass diese Ordnung für jede der drei Basen dieselbe ist. Es nimmt die Ausdehnung ab, resp. die Contraction zu um Beträge, welche in jeder Reihe von einer Säure zu einer bestimmten anderen nahe gleich gross sind. Ebenso sieht man, dass bei jeder Säure dieselben Unterschiede zwischen den drei Basen sich zeigen. Die Neutralisation von Kali und Natron bewirkt jedesmal nahe gleich grosse, für die letztere Base etwas kleinere Ausdehnung. Bei dem Ammoniak aber findet man in allen Fällen Contraction, und wenn man diese als negative Ausdehnung rechnet, so beträgt der Unterschied gegen die Ausdehnung bei der Neutralisation des Kalis stets nahe 26 Volumeinheiten.

In der That besteht also die besprochene Regelmässigkeit in diesen Beispielen mit grosser Annäherung. Die Volumänderungen bei der Neutralisation, und im Zusammenhange damit die Molecularvolume der Salzlösungen, erweisen sich als additive Eigenschaften. Saure und basische Bestandtheile der gelösten Salze tragen unabhängig von einander zur Raumerfüllung bei, als ob sie in der Lösung ohne Einwirkung auf einander wären. Dasselbe Verhalten hat sich noch an mancherlei anderen physikalischen Eigenschaften bemerklich gemacht, namentlich an der Neutralisationswärme, wie in der zweiten Abtheilung, § 514 ff. ausführlich dargelegt worden ist. Diese eigenthümliche Erscheinung hat in neuerer Zeit durch die Lehre von der elektrolytischen Dissociation oder Ionenspaltung eine sehr befriedigende Erklärung gefunden. Die in Wasser gelösten Salze sind Elektrolyte, sie müssen daher nach jener Lehre in ihre Ionen zerlegt sein. Diese Ionen sind einerseits das Metall der Base, andererseits das Radical der Säure. Die gelösten Basen und Säuren sind aber im Allgemeinen gleichfalls Elektrolyte; als Ionen enthalten sie neben dem basischen Metall OH, neben dem Säureradical H. Aus diesen beiden Ionen entsteht beim Vermischen der Lösungen neutrales H_2O. Dies ist der gemeinsame Vorgang bei jeder sogenannten Neutralisation. Das basische Metall und das Säureradical gehen im Ionenzustande unverändert in die Salzlösung über, und, soweit nicht elektrische Kräfte ins Spiel kommen, sind sie darin in der That von einander unabhängig, wie die Molecüle zweier nicht leitender Substanzen. Die elektrischen Ladungen der Ionen haben keine Wirkung, so lange in jedem kleinsten Raumtheile ebenso viel positive als negative Ionen enthalten sind. Diese Unabhängigkeit bestätigt sich mit voller Strenge durch die Untersuchungen über den Gefrierpunkt, den Siedepunkt oder den osmotischen Druck der Salzlösungen.

Alle Salze einer Säure enthalten demnach dasselbe Anion, alle Salze einer Base dasselbe Kation in dem gleichen Zustande. Dadurch erklärt es sich jetzt leicht, dass die Vertauschung einer Säure oder einer Base gegen eine andere in einer beliebigen Salzlösung stets dieselbe Aenderung in dem Molecularvolum, oder in anderen physikalischen Eigenschaften hervorbringt, oder mit anderen Worten, dass diese Eigenschaften additiver Natur sind.

Diese Folgerung würde nun freilich nur dann unbeschränkt gelten, wenn die Ionenspaltung der Salze, Säuren und Basen unter allen Umständen vollständig wäre. In Wahrheit ist dies jedoch nicht der Fall. Ein Theil der gelösten Elektrolyte bleibt bei mittleren Concentrationen von der Ionenspaltung unberührt, und der Grad der Dissociation wechselt in weiten Grenzen mit der Natur der Bestandtheile, namentlich bei Basen und Säuren, weniger bei den Salzen. Mit der sogenannten Neutralisation ist daher in der Regel eine Aenderung in dem Dissociationsgrade der betheiligten Stoffe verbunden. Dieser Umstand macht sich auch in den Aenderungen der physikalischen Eigenschaften bemerklich und stört den additiven Charakter derselben. Deshalb gelten alle die besprochenen Regelmässigkeiten nur annäherungsweise und mit Ausnahmen. Es kann jedoch hier nicht im Einzelnen verfolgt werden, wie diese Abweichungen durch die Lehre von der elektrolytischen Dissociation sich erklären lassen.

22. Auf die Bedeutung der Volumänderungen bei der Neutralisation für eine andere wichtige Frage der theoretischen Chemie ist schon in der zweiten Abtheilung dieses Bandes, § 390, hingewiesen worden. Diese Volumänderungen konnten unter günstigen Umständen benutzt werden, um die Vertheilung zweier Säuren an eine Base (oder die relative Verwandtschaft der Säuren) zu bestimmen. Denn wenn die Neutralisation zweier Säuren verschieden grosse Ausdehnung hervorbringt, so kann man an der stattfindenden Volumänderung erkennen, ob die eine Säure, wenn sie zu dem Neutralsalze der anderen hinzugesetzt wird, einen Theil der Base an sich reisst, und kann eventuell berechnen, wie gross dieser Theil ist. Der Unterschied der Ausdehnung bei der Neutralisation kann zu diesem Zwecke genau in derselben Weise dienen, wie der Unterschied der Neutralisationswärmen, und bei der Berechnung sind dieselben Nebenumstände zu berücksichtigen, wie bei den analogen, auf calorimetrische Beobachtungen gegründeten Rechnungen, die in § 470 und 471 der zweiten Abtheilung ausführlich besprochen worden sind. Es ist nun sehr bemerkenswerth, wie genau die Volumänderungen, welche die betreffenden chemischen Vorgänge begleiten, mit den Wärmewerthen derselben Vorgänge parallel laufen. Jeder Wärmeentwickelung entspricht eine Volumverminderung, jeder Wärmebindung eine Ausdehnung von entsprechender Grösse. Dies gilt, wohl bemerkt, noch nicht für die Neutralisationsvorgänge selbst, denn diese sind stets von bedeutender Wärmeentwickelung begleitet, obwohl sie bei den alkalischen Hydroxyden unter Ausdehnung erfolgen. Aber die Differenz der Neutralisationswärmen zweier Säuren, welche den Wärmewerth der vollständigen Verdrängung einer Säure durch die andere darstellt, gehorcht schon der Regel; sie ist positiv, wenn die Verdrängung Volumverminderung bedingt, wie an den unten angeführten Beispielen der Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, verglichen mit der Schwefelsäure, ersehen werden kann. Ebenso beobachtet man bei der Einwirkung einer Säure auf das Neutralsalz einer anderen, wobei partielle Verdrängung stattfindet, stets zugleich Wärmeentwickelung und Contraction (z. B. bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumnitrat oder Chlornatrium), oder umgekehrt Wärmebindung und Ausdehnung (bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff oder

Salpetersäure auf Natriumsulfat). — Auch die Nebenreactionen, welche berücksichtigt werden müssen, gehorchen derselben Regel. Die Einwirkung der Salpetersäure oder der Chlorwasserstoffsäure auf ihre Neutralsalze bringt keine deutlich messbare Wärmemenge hervor, und ebenso keine merkliche Volumänderung. Aber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumsulfat ist von Wärmeabsorption begleitet, und dem entsprechend gleichzeitig von Ausdehnung; dabei wächst die Menge der absorbirten Wärme und der Betrag der Ausdehnung in sehr nahe gleichen Verhältnissen, wenn die relative Menge der Schwefelsäure vermehrt wird.

Das Gesagte möge durch folgende numerische Angaben erläutert und bestätigt werden. Die chemischen Vorgänge und die Mengen der reagirenden Stoffe sind in der Weise bezeichnet, wie es gewöhnlich bei thermochemischen Betrachtungen geschah. Doch ist der Kürze halber die Menge des Lösungswassers nicht angedeutet. Die volumetrischen Beobachtungen sind bei etwa halb so grosser Verdünnung ausgeführt, als die calorimetrischen Messungen (§ 426 der zweiten Abtheilung). Ein Pluszeichen bedeutet in der Spalte der Wärmewerthe Entwickelung von Wärme, in der Spalte der Volumänderungen Ausdehnung; ein Minuszeichen in beiden Fällen das Gegentheil.

Vorgang	Volumänderung	Wärmewerth Cal.
$(2\,NaOH,\ 2\,NO_3H)—(2\,NaOH,\ SO_4H_2)$	+ 16,44	— 4,14
$(2\,NaOH,\ 2\,HCl)—(2\,NaOH,\ SO_4H_2)$	+ 15,38	— 3,90
$(Na_2SO_4,\ 2\,HNO_3)$	+ 13,77	— 3,50
$(2\,NaNO_3, H_2SO_4)$	— 2,72	+ 0,57
$(Na_2SO_4, 2\,HCl)$	+ 13,00	— 3,36
$(2\,NaCl, H_2SO_4)$	— 2,51	+ 0,49
$(Na_2SO_4, \frac{1}{2}\,H_2SO_4)$	+ 4,17	— 1,26
$(Na_2SO_4, 1\,H_2SO_4)$	+ 6,32	— 1,87
$(Na_2SO_4, 2\,H_2SO_4)$	+ 8,33	— 2,35
$(Na_2SO_4, 4\,H_2SO_4)$	+ 8,99	— 2,68
$(Na_2SO_4, 8\,H_2SO_4)$	+ 9,06	— 2,89

Der unverkennbare Parallelismus, welcher sich nicht nur in diesen hier zusammengestellten Beispielen, sondern in allen betreffenden Beobachtungen zeigt, macht es überflüssig, vermittelst der Volumänderungen nochmals die Rechnungen zu wiederholen, welche an den Wärmewerthen schon durchgeführt worden sind (§ 471 der zweiten Abtheilung). Auch sind die wesentlichen Resultate der volumetrischen Rechnungen schon an anderer Stelle erwähnt worden (§ 405 der zweiten Abtheilung). Es genügt darum, nochmals zu constatiren, dass die Resultate der beiden parallelen Untersuchungen in allen wesentlichen Punkten übereinstimmen und sich in wichtigen Punkten ergänzen. Nach der Lehre von der Ionenspaltung war dieser Parallelismus zu erwarten. Dieselben Vorgänge im Schoosse der Lösungen machen sich dort durch Wärmewirkung, hier durch Volumänderung bemerklich. Beide physikalische Erscheinungen sind nach Sinn und Grösse abhängig von den Aenderungen des Dissociationsgrades, welche die betheiligten Stoffe beim Zusammentreffen in der Lösung erleiden.

Drittes Capitel.

Ueber die
Beziehungen zwischen innerer Reibung
und der
chemischen Zusammensetzung flüssiger Substanzen.

Von

Dr. Richard Přibram

in Czernowitz.

Die Vorgänge, welche bei dem Strömen von Flüssigkeiten in Röhren auftreten, hatten schon Newton dazu geführt, an Stelle der Hypothese einer absoluten leichten Verschiebbarkeit der einzelnen Theile die Annahme zu setzen, dass zur relativen Verschiebung zweier Schichten einer Flüssigkeit eine gewisse Kraft erforderlich sei, dass somit ungleich schnell bewegte Flüssigkeitsschichten einander wechselweise in ihren Bewegungen beschleunigend oder verzögernd beeinflussen. Newton nannte diese Wechselwirkung Reibung der Flüssigkeitsschichten unter einander, führte dieselbe zugleich auf ein bestimmtes Maass zurück und ermöglichte dadurch die Aufnahme derselben in die Rechnung. Er nahm an, dass, wenn sich zwei unendlich dünne Flüssigkeitsschichten über einander bewegen, die Reibung oder die Kraft, mit welcher die schnellere Schicht verzögert, die langsamere aber beschleunigt wird, proportional sei der Berührungsfläche der beiden Schichten und der Differenz ihrer Geschwindigkeiten. Es mag bemerkt werden, dass diese Annahme sich wenigstens innerhalb bestimmter Grenzen als richtig bewährt hat und sie bildete den Ausgangspunkt für eine Reihe von Versuchen, welche allmälig zu einer Theorie der Flüssigkeitsreibung geführt haben[1]).

Für die experimentelle Bestimmung der Flüssigkeitsreibung sind mehrere Methoden in Vorschlag gebracht und angewendet worden. Sie beruhen entweder darauf, dass man in einer Flüssigkeit, welche ihrer Hauptmasse nach ruht, einen festen Körper bewegt, oder dass man die Flüssigkeit an einem ruhenden festen Körper sich bewegen lässt. In beiden Fällen wird die Untersuchung wesentlich vereinfacht, wenn die Flüssigkeit den festen Körper benetzt und dadurch zu der Annahme berechtigt, dass die unmittelbar angrenzende Flüssigkeitsschicht sich in demselben Bewegungszustande befindet, wie der feste Körper.

Den Methoden der ersten Gruppe hat Coulomb[2]) die typische Form gegeben. Er beobachtete die Abnahme der Schwingungen eines in eine Flüssigkeit eingetauchten und an einem dünnen Drahte aufgehängten Körpers und berechnete daraus die Abhängigkeit des Widerstandes von der Geschwindigkeit. Für eine in sich schwingende Scheibe fand er den Widerstand der Geschwindigkeit proportional, besonders wenn

---

[1]) Vergl. Stokes, Cambr. Phil. Trans. 8, 1845. Neumann nach Jacobson, Arch. f. Anat. und Phys. 1860, S. 80 und 1861, S. 304. Helmholtz, Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. Wien 40, 631 (1860). Stefan, ibid. 46, 8 bis 31 und 495 bis 520 (1862). O. E. Meyer, Crelle's J. 59, 73, 78 u. A. — [2]) Mémoires de l'institut national 3, 246.

die Geschwindigkeit nicht sehr bedeutend war; bei den Schwingungen eines Cylinders hingegen, dessen Axe senkrecht auf der Drehungsaxe stand, so dass der Cylinder einen Theil des Wassers vor sich wegtreiben musste, wurde der Widerstand durch zwei Glieder ausgedrückt, von welchen das eine die erste, das andere die zweite Potenz der Geschwindigkeit enthielt.

Die Coulomb'schen Versuche in ihrer Anwendung auf tropfbare Flüssigkeiten wurden später von Moritz [1]) wiederholt, um den Einfluss der Temperatur zu bestimmen, dann aber namentlich von O. E. Meyer [2]) zum Gegenstande einer ausgedehnten experimentellen und theoretischen Arbeit gemacht. O. E. Meyer entwickelte die ziemlich complicirte Theorie der Versuche, er hat aber auch ein Verfahren angegeben, welches darin besteht, dass man einen flachen, mit der fraglichen Flüssigkeit gefüllten Hohlcylinder um eine senkrechte Axe in drehende Schwingungen versetzt.

In der Folge hat das Coulomb'sche Verfahren mannigfache Modificationen erfahren, so durch O. Grotrian [3]), De Heen [4]), N. H. Stables und E. Wilson [5]), König [6]), Helmholtz und Piotrowsky [7]), Margules [8]) und in neuester Zeit durch M. Couette [9]) und Mallock [10]).

Helmholtz und Piotrowsky bestimmten die Zähigkeit des Wassers durch Beobachtung der Oscillationen einer mit Wasser gefüllten Kugel. Dabei ergab sich ein neues Problem, indem ein Gleiten der Flüssigkeit an der Kugelwand stattfand, während bei Mallock sich das Wasser zwischen zwei concentrischen Cylindern von den Radien $r_1 = 4{,}64$ und $r_2 = 5{,}02$ cm befindet. Der äussere kann in Rotation versetzt werden; der innere hängt an einem Torsionsdrahte und seine Einstellung d bei der Peripheriegeschwindigkeit v des rotirenden Cylinders wird beobachtet.

Es dürfte genügen, auf diese Methoden hingewiesen zu haben, da die praktische Anwendung derselben im Allgemeinen eine geringe geblieben ist. Weit wichtiger sind jene Methoden geworden, bei welchen die Menge der in einer gewissen Zeit durch ein Rohr strömenden Flüssigkeit zur Feststellung der inneren Reibung verwendet wird.

Der Einfluss, welchen die Molecularkräfte auf die Geschwindigkeit und Menge einer durch ein Rohr überhaupt strömenden Flüssigkeit ausüben, wurde durch die Untersuchungen von Mariotte [11]), Couplet [12]), Bossut [13]), Dubuat [14]), Gerstner [15]), Girard [16]), Prony [17]), Eytel-

---

[1]) Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **70**, 74 (1847). — [2]) Ibid. **113**, 193 u. 383 (1861); Crelle's J. **59**, 229 und Wiedem. Ann. d. Phys. u. Chem. **43**, 1 bis 14 (1891). Nach dem von O. E. Meyer vorgeschlagenen Verfahren hat K. Mützel, Wiedem. Ann. **43**, 15, eine Reihe von Salzlösungen untersucht. — [3]) Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **157**, 133. — [4]) Bull. de l'acad. Roy. Belg. [2] **45**, 798 bis 816. — [5]) Phil. Magaz. [5] **15**, 406. — [6]) Wiedem. Ann. d. Phys. u. Chem. [2] **25**, 618. — [7]) Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch. Wien **40**, 614, II. Abth. — [8]) Ibid. **83**, 588, II. Abth. — [9]) Compt. rend. **107**, 388 und Ann. de Chim. et de Phys. **21**, 433 (1890). — [10]) Proc. Roy. Soc. **45**, 126. — [11]) Traité du mouvement des eaux édit. Paris 1700. — [12]) Recherches sur le mouvement des eaux Hist. de l'acad. royale des sciences 1732. — [13]) Traité élémentaire d'hydrodynamique. Paris 1775. — [14]) Principes d'hydraulique nouv. édit. Paris 1786. — [15]) Gilbert's Ann. **5**, 160 (1800). — [16]) Mém. de l'Institut 1813 bis 1817. — [17]) Recherches physico-mathematiques sur la théorie des eaux courantes. Paris 1804.

wein[1]), Navier[2]), Hagen[3]) u. A. nach und nach aufgehellt und namentlich die Frage nach den Gesetzen des Durchströmens von Flüssigkeiten durch sehr enge Röhren (für welches Graham den nicht ganz passenden Namen „Transpiration“ eingeführt hat) in experimenteller Beziehung von Poiseuille[4]), in theoretischer Hinsicht von Hagenbach[5]), Matthieu[6]) und Stefan[7]) zu einem gewissen Abschlusse gebracht.

Poiseuille folgerte aus seinen Versuchen das Gesetz, dass durch ein enges Rohr von kreisförmigem Querschnitte, dessen Länge $= L$ ist, unter dem Drucke einer Quecksilbersäule von der Höhe $= H$ in einer Zeiteinheit die Raummenge $= v$ einer das Rohr benetzenden Flüssigkeit hindurchströmt, welche durch die Formel

$$v = K \frac{HD^4}{L}$$

ausgedrückt ist, wobei der Coëfficient K, welchen Poiseuille als das Maass der Fluidität der betreffenden Flüssigkeit bezeichnet, für jede Flüssigkeit einen anderen, überdies von der Temperatur abhängigen Werth hat.

Für Wasser fand z. B. Poiseuille

$$K = 1836{,}724\,(1 + 0{,}0336793\,t + 0{,}0002209936\,t^2),$$

wenn man ein Millimeter als Längeneinheit und die Secunde als Zeiteinheit wählt.

Die von Poiseuille gefundene empirische Formel wurde auf Veranlassung Wiedemann's von Hagenbach[8]) auch aus theoretischen Betrachtungen abgeleitet, und zwar unter folgenden Voraussetzungen:

1. Die Röhrenwand wird von der Flüssigkeit vollkommen benetzt, so dass die unmittelbar an der Wand anliegende, cylindrische Flüssigkeitsschicht die Geschwindigkeit $= 0$ hat.

2. Zwischen je zwei unmittelbar benachbarten Flüssigkeitsschichten mit ungleichen Geschwindigkeiten findet eine Reibung statt, welche der relativen Geschwindigkeit (der Geschwindigkeitsdifferenz) der beiden Schichten proportional ist.

3. Die Länge des angewendeten Rohres ist so gross, und sein Durchmesser ist so klein, dass nahezu die ganze „Druckhöhe“ als „Widerstandshöhe“ verbraucht und nur eine verschwindend kleine, absolute Geschwindigkeit des Ausfliessens erzielt wird.

Bezeichnet man nun unter diesen Voraussetzungen mit K die Grösse der Reibung zwischen zwei unmittelbar benachbarten Flüssigkeitsschichten, deren Fläche gleich der Flächeneinheit und deren Geschwindigkeitsdifferenz $= 1$ ist, mit anderen Worten die Grösse der Kraft, welche nöthig ist, um eine Schicht von dem Querschnitte $= 1$ in einer Secunde um eine Längeneinheit längs der nächsten Schicht zu verschieben, ferner mit n

---

[1]) Abhandl. der Berlin. Akad. 1814 und 1815. — [2]) Mémoires de l'acad. royale des sciences 6, 1823. — [3]) Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. 46, 423. — [4]) Ann. de Chim. et de Phys [3] 7, 50 u. 21, 76; auch Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. 58, 424 und Ann. d. Chem. u. Pharm. 64, 129. — [5]) Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. 109, 385. — [6]) Compt. rend. 57, 320. — [7]) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien 46, 495 (1860), II. Abth. — [8]) Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. 99, 217.

die Anzahl der Molecüle auf einer Längeneinheit, so findet man die Raummenge v der in der Zeiteinheit unter dem Drucke $= p$ durch ein cylindrisches Rohr vom Halbmesser $= r$ und der Länge $= L$ ausfliessenden Flüssigkeit

$$v = \frac{\pi}{8} \frac{n p r^4}{K L},$$

oder, indem man $\frac{n}{K} = \frac{1}{z}$ schreibt,

$$v = \frac{\pi}{8} \frac{p r^4}{L z},$$

oder

$$z = \frac{\pi p r^4}{8 L v}.$$

z ist die Arbeit, welche nöthig ist, um eine Flüssigkeitsschicht von der Fläche $= 1$ an der nächstliegenden um ein Stück zu verschieben, welches dem Abstande zweier Molecüle gleich ist.

Hagenbach nennt z die Zähigkeit der Flüssigkeit. Ist V das unter dem Drucke p in der Zeit t durch ein gegebenes Rohr strömende Flüssigkeitsvolum, so ist $v = \frac{V}{t}$ und

$$z = \frac{\pi}{8} \frac{r^4 p t}{L V},$$

d. h. die Zähigkeit ist proportional der Zeit, welche ein constantes Flüssigkeitsvolum zum Durchfliessen durch ein gegebenes Rohr unter einem immer gleichen Drucke braucht.

Rellstab[1]) hat hierzu nachgewiesen, dass der Druck während jedes einzelnen Versuches nicht nothwendig constant zu sein braucht, sondern dass man bei gleichmässiger Abnahme desselben den Mittelwerth in die Formel für v oder z einsetzen darf. Führt man die von Hagenbach gewählten Constanten in die Formel für z ein, so ergiebt sich für die Zähigkeit des Wassers bei 0° C.

$$z_w = 0{,}00018168.$$

Es ist wichtig, die Bemerkung zu machen, dass für die Bestimmung der Werthe von z der von den Dimensionen des Apparates abhängige Ausdruck $\frac{r^4}{L v}$ bezüglich der Längeneinheit homogen ist, woraus folgt, dass bei Beobachtungen in verschiedenen Temperaturen die Ausdehnung des Apparates ohne Einfluss auf die Werthe von z ist, also die beobachteten Veränderungen dieser Grösse mit der Temperatur wirkliche Veränderungen in den Eigenschaften der betreffenden Substanzen anzeigen.

Um ferner überhaupt von den Dimensionen des Apparates unabhängig zu bleiben und die verhältnissmässig umständliche Bestimmung

---

[1]) Ueber Transspiration homologer Flüssigkeiten. Inaug.-Dissertat., S. 5. Bonn 1868.

des absoluten Werthes von $\frac{Lv}{r^4}$ zu umgehen, haben die meisten Beobachter den Weg eingeschlagen, dass sie die unmittelbar beobachtete Durchflusszeit t mit der Durchflusszeit t_w des Wassers durch denselben Apparat, unter gleichem Drucke, bei der Temperatur 0^0 verglichen und die letztere

$$t_w = 100$$

setzten.

Bezeichnet man das Ergebniss dieser Vergleichung mit Z, so ist

$$z : z_w = t : t_w = Z : 100.$$

Den Ausdruck

$$Z = \frac{t.100}{t_w}$$

haben Přibram und Handl[1]) als specifische Zähigkeit oder specifische Durchflusszeit bezeichnet.

Noack[2]) hat den reciproken Werth der specifischen Zähigkeit als Fluidität bezeichnet.

Nachdem einmal das mechanische Gesetz der in Rede stehenden Erscheinung gefunden war, konnte man sich die Frage stellen, ob und wie die numerischen Werthe der charakteristischen Grössen k oder z mit der materiellen Beschaffenheit der einzelnen Flüssigkeiten zusammenhängen. Die erste Richtung, nach welcher die diesbezüglichen Versuche und Untersuchungen ausgeführt wurden, hat Poiseuille selbst eingeschlagen, nachdem schon Girard einige Versuche in derselben Absicht angestellt hatte, den Einfluss zu ermitteln, welchen die Beimischung (Auflösung) fremder Stoffe auf die Durchflusszeit des Wassers oder anderer Flüssigkeiten ausübt.

Poiseuille constatirte, dass manche Stoffe beschleunigend, andere verzögernd auf das Wasser einwirken, dass die Wirkung im Allgemeinen mit der Menge des zugesetzten fremden Stoffes zunehme, dass es aber z. B. bei Mischungen von Wasser und Weingeist gewisse Mischungsverhältnisse gebe, bei welchen die Durchflusszeit ein Maximum wird.

Obwohl die damit aufgeworfene Frage von vornherein als eine verwickeltere bezeichnet werden muss, weil man es dabei mit heterogenen Substanzen, also mit Gemengen von verschiedenartigen Molecülen, zu thun hat, so wurde doch gerade diese vorzugsweise zum Gegenstande der Untersuchung gemacht.

Veranlassung dazu mag einerseits der Umstand gegeben haben, dass es Poiseuille alsbald gelungen war, für Wasser und Weingeist das Maximum der Durchflusszeit bei demselben Mischungsverhältnisse nachzuweisen, bei welchem das Maximum der Contraction und auch ein einfaches Verhältniss zwischen den Mengen der Bestandtheile ($C_2H_6O + 6H_2O$) stattfindet, und dass man also erwarten durfte, nicht nur auch bei allen anderen Stoffen solche gesetzmässige Beziehungen zu finden, sondern auch dieselben zu weiteren Schlüssen auf die chemische Constitution der Flüssigkeiten verwenden zu können. Andererseits hoffte man die Resultate solcher Untersuchungen auf anderen Gebieten praktisch verwerthen zu

---

[1]) Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. Wien **78**, 117, II. Abth. — [2]) Wiedem. Ann. der Phys. u. Chem. **27**, 289.

können; so hatte Poiseuille[1]) selbst bereits physiologische Zwecke im Auge, indem er den Einfluss verschiedener, als Nahrungsmittel oder Medicamente verwendeter Stoffe auf die Durchflusszeit nicht nur des Wassers, sondern auch des Blutserums untersuchte.

Scheibler[2]) meinte, man würde solche Betrachtungen für die Bestimmung des Gehaltes von Zuckerlösungen verwenden können. Kolbe wollte dieselben auf Untersuchungen über die Zusammensetzung von Mineralwässern, Mohr auf Dichtebestimmungen ausgedehnt, Schübler[3]), Löwenthal[4]), Engler[5]), Martens[6]), Künkler[7]), sowie Pagliani[8]) zur Prüfung der Reinheit von Oelen angewendet wissen.

Die von Poiseuille begonnene Untersuchung wurde zunächst von Graham[9]) fortgesetzt. Er bestätigte die Beobachtungen von Poiseuille über das Maximum der Durchflusszeit des Weingeistes mit dem Mischungsverhältniss $C_2H_6O + 6\,H_2O$ und zeigte, dass ähnliche Maxima (beziehungsweise Minima) noch bei anderen Substanzen vorkommen.

Für Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Buttersäure wurde nachgewiesen, dass deren wässerige Lösungen gleichfalls solche Reibungsmaxima aufweisen, welche zudem bei Verhältnissen liegen, die auch anderweitig durch besondere physikalische Eigenschaften charakterisirt sind und einfachen Beziehungen der Moleculargewichte entsprechen, wie:



$$H_2SO_4 + H_2O,\ 2\,HNO_3 + 3\,H_2O,\ C_2H_4O_2 + H_2O$$

u. s. w.

Wijkander's[10]) Versuche mit Essigsäure und Wasser bestätigen zum Theil die Beobachtungen von Graham, da bei einem Gehalte von 20,7 Proc. an Essigsäure ein Maximum des Reibungscoëfficienten eintritt. Verschiebungen der Lage dieses Maximums mit der Temperatur, wie sie Girard und Sprung bei Salzlösungen beobachteten, sind hier jedenfalls kleiner, denn bei 13 bis 20^0 scheint das Maximum der Lösung mit 22 Proc., bei 40 bis 50^0 jener mit 19 Poc. Wasser zu entsprechen.

Der directe Einfluss der chemischen Constitution, den Graham angenommen, bestätigt sich aber nicht, es sei denn, dass man die Abweichungen auf Dissociationsvorgänge zurückführen wollte.

J. Traube[11]) hat auf Grund von Versuchen, welche sich auf wässerige Lösungen von Alkohol und Säuren beziehen, das Bestehen einer einfachen Beziehung zwischen Contraction und Reibungsmaximum in Abrede gestellt, da bei höheren Temperaturen eine Verschiebung des Zähigkeitsmaximums stattfindet. Aehnliches ist von Pagliani und Battelli[12]) gefunden worden.

---

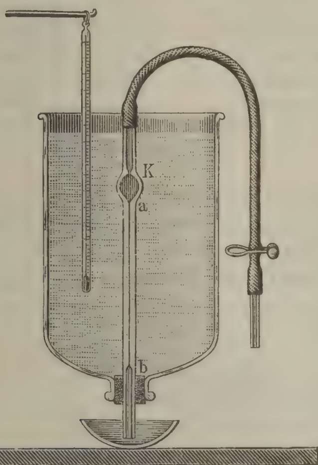
[1]) Recherches sur les causes du mouvement du sang dans les vaisseaux capillaires 1835 und Ann. de Chim. et de Phys. **21**, 76. Man vergleiche auch Aronheim, Ueber den Einfluss der Salze auf die Strömungsgeschwindigkeit des Blutes. Inaug.-Dissert. Göttingen 1868. Ewald, Transpiration des Blutes, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1877, S. 208. — [2]) Tageblatt der 45. Naturforscherversammlung zu Leipzig. — [3]) Muspratt's Chem., 3. Aufl. **2**, 1474. — [4]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1871, S. 278; 1872, S. 43. — [5]) Chemiker-Ztg. **9**, 189. — [6]) Mittheilungen aus den k. techn. Versuchsanstalten zu Berlin, Ergänzungsheft **5**, 6. — [7]) Dingler's Polyt. Journ. **276**, 42. — [8]) Ingegnere Civile e le arti industriali **13**, 16 (1887) und Suppl. annuale alla Enciclopedia di Chimica **5**, 1888/89. — [9]) Phil. Transactions 1861 und Ann. d. Chem. u. Pharm. **123**, 90. — [10]) Lund's Physiogr. Sälsk. Jubelskrift 1878; s. auch Wiedem. Beibl. **3**, 8. — [11]) Ber. der chem. Ges. **19**, 871. — [12]) Ann. del R. Istit. Tecnico in Torino **13**, 37, 1884/85.

Der Satz von Graham und Poiseuille hat somit nur bei einer bestimmten Temperatur, nämlich bei ca. 20°, seine Gültigkeit.

Eine Reihe von Versuchen, welche Wijkander (l. c.) mit Gemischen von Aether-Chloroform, Anilin-Benzol, Aether-Schwefelkohlenstoff, Aether-Alkohol, Benzol-Alkohol angestellt hat, zeigen, dass der Zusatz einer kleinen Menge Substanz zu einem Ueberschusse einer anderen durchaus nicht in allen Fällen die Reibung dieser erhöht, vielmehr liegt in den meisten Fällen die Reibung, falls nicht gerade die im Ueberschusse vorhandene Substanz Wasser ist, zwischen den Reibungen der zusammengemischten Substanzen.

Eine graphische Darstellung der Beobachtungen Wijkander's, bei welcher als Abscisse der Gehalt, als Ordinate der Reibungscoëfficient benutzt ist, lässt unmittelbar erkennen, dass letzterer nie eine lineare Function des Gehaltes ist; die Reibung ist im Allgemeinen kleiner, als wenn dies der Fall wäre.

Fig. 9.



Bei Gemischen von Aether mit Chloroform und Schwefelkohlenstoff besitzen die betreffenden Curven Inflexionspunkte.

Svante Arrhenius[1]) hat auf Veranlassung von Ostwald die innere Reibung verdünnter wässeriger Lösungen studirt. Seine Versuchsmethode bestand in der Messung der Zeiten, innerhalb welcher ein bestimmtes Quantum Flüssigkeit, das sich in einer kleinen Kugel k befindet, aus einem Capillarrohre $a\,b$ ausfliesst. Die beistehende Zeichnung (Fig. 9) versinnlicht die Anordnung des Apparates. Das Capillarrohr hatte eine Länge von 14,45 cm und einen Querschnitt von 0,00111 cm³.

Man lässt zunächst Wasser und dann die zu untersuchende Flüssigkeit durchlaufen und erhält dadurch die Reibung der betreffenden Flüssigkeit in Bezug auf Wasser.

In dieser Weise hat Arrhenius die innere Reibung von verdünnten wässerigen Lösungen von Nichtleitern bei 0° und 24,7°, sowie von Mischungen von Nichtleitern bei 17,6° untersucht. Der Reibungscoëfficient η einer Lösung von zwei Nichtleitern lässt sich sehr befriedigend durch eine Gleichung:

$$\eta = A^x B^y$$

darstellen, wenn dieselbe x Volumprocente des einen und y Volumprocente des anderen enthält. A und B sind zwei den betreffenden Körpern eigenthümliche Constanten. Die Messungen erstreckten sich auf Lösungen, die bis zu 10 Volumprocent des dem Wasser zugesetzten Körpers enthielten.

[1]) Zeitschr. für physik. Chem. **1**, 285.

In folgender Tabelle sind die Reibungscoëfficienten einer Anzahl nichtleitender organischer Verbindungen verzeichnet, die in (dem Volum nach) 1 proc. Lösung bei 0° und 24,7° gemessen oder vielmehr mittelst der oben angegebenen Formel berechnet wurden.

Name	*A* bei 0° C.	*A* bei 24,7° C.	Name	*A* bei 0° C.	*A* bei 24,7° C.
Methylalkohol	1,029	1,021	Aceton	1,022	1,019
Aethylalkohol	1,045	1,030	Methylformiat	1,011	1,010
Normalpropylalkohol	1,050	1,032	Aethylformiat	1,019	1,015
Isopropylalkohol	1,055	1,036	Propylformiat	1,026	1,017
Normalbutylalkohol	1,045	1,030	Methylacetat	1,026	1,018
Isobutylalkohol	1,050	1,033	Aethylacetat	1,031	1,022
Isoamylalkohol	1,043	1,031	Propylacetat	1,037	1,020
Trimethylcarbinol	1,057	1,040	Glycerin	1,035	1,023
Dimethyläthylcarbinol	1,059	1,040	Rohrzucker	1,068	1,046
Glycol	1,030	1,026	Mannit	1,051	1,043
Aethyläther	1,040	1,026	Dextrose	1,044	1,040
Allylalkohol	1,041	1,026	Milchzucker	1,046	1,040

Es ist nun sehr auffallend, dass alle Werthe von *A* grösser sind als 1, mit anderen Worten, dass alle Nichtleiter durch Zusatz (in kleinen Mengen) zu Wasser die innere Reibung vergrössern, und doch sind unter den 24 untersuchten Stoffen viele, welche, wie die Untersuchungen von Graham [1]) sowie von Přibram und Handl [2]) ergeben haben, eine geringere innere Reibung besitzen als Wasser.

Methylalkohol (20°)	0,63	Aethyläther (20°)	0,23
Aethylalkohol (20°)	1,20	Allylalkohol (20°)	1,64
Normalpropylalkohol (20°)	2,45	Aceton (20°)	0,40
Isopropylalkohol (20°)	2,29	Aethylformiat (20°)	0,40
Normalbutylalkohol (20°)	2,81	Propylformiat (20°)	0,53
Isobutylalkohol (20°)	4,16	Methylacetat (20°)	0,41
Isoamylalkohol (20°)	4,72	Aethylacetat (20°)	0,46
Glycol (55°)	12,11	Propylacetat (20°)	0,59

Ein Zusammenhang zwischen *A* und der eigenen inneren Reibung der entsprechenden Körper scheint jedoch kaum zu existiren; so ist bei 0° *A* für die festen Körper Milchzucker und Dextrose nicht grösser, als für den leichtflüssigen Aethylalkohol; für das sehr zähe Glycerin und Glycol kleiner, als für den leichtflüssigen Aether. Bei den Estern scheint *A* für die Acetate grösser zu sein, als für die Formiate, und in jeder dieser Gruppen mit dem Moleculargewichte zu wachsen.

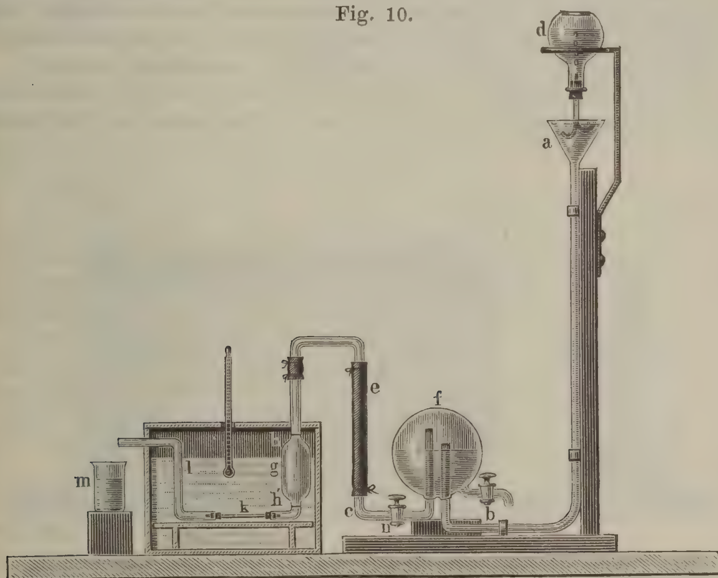
In der Alkoholreihe steigt *A* sehr schnell mit steigendem Moleculargewichte, bis es für die beiden Propylalkohole ein Maximum erreicht und dann regelmässig sinkt. Ferner ist bei den kettenförmig gebauten, normalen Alkoholen *A* kleiner, als bei den entsprechenden Isoalkoholen, und bei diesen wiederum kleiner, als bei den entsprechenden Carbinolen.

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. **123**, 90. — [2]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien [2] **78**, 113, 1878; [2] **80**, 17, 1879; [2] **84**, 717, 1881.

Eine andere Regelmässigkeit, die auch ohne Ausnahme stattfindet, ist, dass A mit steigender Temperatur abnimmt, und zwar, wie es scheint, stärker, wenn A gross, als wenn A klein ist. Es nähern sich also mit der Erhöhung der Temperatur die Werthe für die relative innere Reibung einander und dem gemeinsamen Werthe 1 für Wasser.

Die Frage nach der Durchflusszeit verschiedener Salzlösungen wurde zunächst von G. Wiedemann[1]) mit Bezug auf elektrische Leitungsfähigkeit untersucht, später haben Grotrian[2]), ferner auf Anregung Schultze's Schlie[3]) und Hübner[4]), weiter Sprung[5]), Slotte[6]) und Wagner[7]) diese Frage bearbeitet. Wiedemann[8]) bediente sich zu seinen Untersuchungen eines Apparates, welcher durch beistehende Fig. 10 versinnlicht ist.

Fig. 10.



Ein rechtwinkelig gebogenes Rohr ab wird mit seinem kürzeren Schenkel in die Fassung einer Glaskugel f luftdicht eingekittet. Aus dieser geht durch die Fassung gleichfalls luftdicht ein zweites, mit einem Hahn n versehenes Rohr c, an welches ein Kautschukschlauch e gebunden ist. Das Rohr ab wird durch eine Flasche d mittelst eines Berzelius'schen Aussüssröhrchens beständig mit Wasser gefüllt erhalten; die Glaskugel dient als Windkessel. Der Kautschukschlauch e ist an ein bei g erweitertes Glasrohr hh_1 gebunden, welches bei hh_1 zwei Marken trägt. An dieses Rohr ist ein Capillarrohr k angelöthet; letzteres mündet in ein weiteres Rohr l, vor welchem sich das Sammelgefäss für die ausfliessende

[1]) Pogg. Ann. der Phys. u. Chem. 99, 177 ff. — [2]) Ibid. 157, 130 und 160, 238. — [3]) Untersuchungen über die Bewegung von Flüssigkeiten in Capillarröhren. Inaug.-Diss. Rostock 1869. — [4]) Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. 150, 248. — [5]) Ibid. 159, 1. — [6]) Wiedem. Ann. der Phys. u. Chem. 20, 257. — [7]) Ibid. 18, 259. — [8]) Pogg. Ann. der Phys. u. Chem. 99, 221.

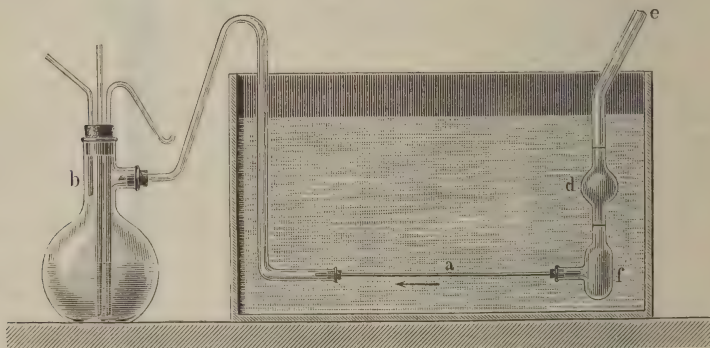
Flüssigkeit m befindet. Der eigentliche Durchflussapparat befindet sich in einem Wasserbade.

Bei dem Versuche öffnet man den Hahn n und bestimmt die Zeit, in welcher die zu untersuchende Flüssigkeit von der Marke h zur Marke h_1 hinabsinkt; die hierzu erforderliche Zeit ergiebt unmittelbar bei den verschiedenen Flüssigkeiten das Maass der zur Bewegung gleicher Volumina erforderlichen Kraft.

Hübner[1]) bestimmte die Ausflusszeiten von Salzlösungen desselben specifischen Gewichtes bei Temperaturen von 16,7 und 20° R. Die Lösungen von Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Alkalimetalle ergaben Zahlen, aus denen hervorgeht, dass die Geschwindigkeit des Ausfliessens aus Capillarröhren unter sonst gleichen Bedingungen um so geringer ist, je kleiner das Moleculargewicht des gelösten Salzes; dabei soll im Allgemeinen die Ausflussgeschwindigkeit mehr durch den Charakter der Metalle, weniger durch den der Metalloide beeinflusst werden.

Sprung[2]) untersuchte verschieden starke Lösungen von Kalium-, Natrium-, Lithium-, Ammonium-, Baryum-, Strontium- und Magnesium-

Fig. 11.



salzen bei Temperaturen zwischen 0 bis 60° C. Der von ihm benutzte Apparat, welchen vorstehende Fig. 11 zeigt, ist eine Modification des Wiedemann'schen unter Beibehaltung des horizontal liegenden Capillarrohres und der Druckvorrichtung.

a ist das Capillarrohr, b eine Spritzflasche, in welcher das Durchgeflossene gesammelt wird; bei e wirkt die comprimirte Luft, die Kugel d dient als Messgefäss; sie mündet in eine taschenförmige Erweiterung f, welche den Zweck hat, Staubtheilchen das Absetzen zu ermöglichen und so das Capillarrohr vor Verunreinigung zu schützen.

Alle untersuchten Salze zerfallen mit Bezug auf den Einfluss der Temperatur in zwei Gruppen:

I.: KCl, KBr, KJ, KNO_3, $KClO_3$;
NH_4Cl, NH_4Br, NH_4NO_3.

II.: K_2SO_4, $NaCl$, $NaBr$, NaJ, $NaNO_3$, $NaClO_3$;
Na_2SO_4, $[NH_4]_2SO_4$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, $LiCl$, $MgSO_4$.

---

[1]) Pogg. Ann. der Phys. u. Chem. **157**, 130. — [2]) Ibid. **159**, 1.

Die Lösungen von Salzen der ersten Gruppe fliessen bei niedrigen Temperaturen schneller, bei höheren langsamer als Wasser; die Salzlösungen der zweiten Gruppe zeigen für alle Temperaturen grössere Ausflusszeiten als Wasser.

Die Temperatur, bei welcher Wasser und Salzlösungen der ersten Gruppe gleiche Zähigkeit zeigen, wird um so höher, je geringer die Concentration der Lösung ist. Es fällt ferner das Minimum der Zähigkeit auf eine um so geringere Concentration, je höher die Temperatur ist.

In Bezug auf den Einfluss der Concentration auf die Zähigkeit gelangte Sprung zu folgenden Sätzen:

1. Gleich concentrirte Lösungen der Salze, welche die Basen K, Na und NH_4 mit den Säuren H_2SO_4, HCl, HNO_3, $HClO_3$, HBr und HJ bilden, folgen in ihrer Zähigkeit der Reihe der vorstehenden Säuren, so dass den Sulfaten die grösste, den Jodiden die kleinste Zähigkeit zukommt.

2. Von den gleich concentrirten Lösungen der Salze, welche die Säuren HCl, HNO_3, $HClO_3$, HBr und HJ mit den Basen NaOH, KOH und NH_4OH bilden, kommt den Natronsalzen die grösste, den Ammonsalzen die geringste Zähigkeit zu; die Zähigkeit der Kalisalze ist um ein Geringes grösser, als die der Ammonsalze.

3. Vergleicht man die Ausflusszeiten gleich concentrirter Lösungen von durchaus gleich constituirten Salzen, so ergiebt sich, dass bei allen Temperaturen die Zähigkeit der Salzlösungen um so grösser ist, je kleiner bei derselben Basis das Moleculargewicht der Säure, oder je kleiner bei derselben Säure das Moleculargewicht der Basis.

Sprung zeigte ferner, dass die grüne Lösung des schwefelsauren Chromoxyds erheblich grössere Zähigkeit besitzt als die violette[1]; der Uebergang aus der einen in die andere Modification erfolgt durch den Einfluss der Wärme bei 70° und beruht auf einer Dissociation.

Slotte[2]) hat die Reibungsconstanten einiger Lösungen von Chromsäure, normalem kohlensaurem Kalium und Natrium, normalem orthophosphorsaurem Natron und Orthophosphorsäure nach der Ausflussmethode bestimmt.

Nach ihm soll eine Vergleichung der Zähigkeiten verschiedener Lösungen, nach der Anzahl der aufgelösten Molecüle in der Volumeinheit, in mehreren Fällen geeignet sein, die Abhängigkeit der Zähigkeit von der chemischen Beschaffenheit der aufgelösten Substanzen reiner darzustellen, als eine Vergleichung nach dem Procentgehalte.

Bezeichnet d die Dichte einer Lösung, p den Procentgehalt und m das Moleculargewicht des aufgelösten Stoffes, so ist $n = \frac{pd}{m}$ ein relatives Maass für die Anzahl der Molecüle, welche in der Volumeinheit gelöst sind.

Slotte hat auf Grund seiner eigenen Beobachtungen, sowie jener von Graham, Grotrian und Sprung die specifischen Zähigkeiten von Lösungen verschiedener Säuren und Salze als Function der Molecülzahl graphisch dargestellt und mit Hülfe der so erhaltenen Curven die Zähigkeit der Lösungen für gleiche Werthe von n näherungsweise bestimmt.

---

[1]) Vergl. auch R. F. D'Arcy, Phil. Mag. [5] **28**, 221, 1889. — [2]) Wiedem. Ann. der Phys. u. Chem. **20**, 257 und Wiedem. Beibl. zu den Ann. **16**, 182. Vergl. auch Oefversigt of Finska Vetensk. Soc. Forhandl. **32**, 116 (1890).

In der folgenden Tabelle sind die so gefundenen specifischen Zähigkeiten dieser Lösungen für die Temperatur 20⁰ und verschiedene Werthe von n zusammengestellt. Jede Zahl in der Tabelle bezieht sich auf eine Verbindung, deren Namen man erhält, wenn man in der überschriebenen Formel statt M das Zeichen einsetzt, welches vor der entsprechenden horizontalen Reihe steht.

1000 n	=	MNO_3	MCl	M_2CrO_4	M_2SO_4	M_2CO_3	M_3PO_4
50	H	57	57	58	62	—	65
	NH_4	55	56	60	63	—	—
	K	56	56	61	63	65	—
	Na	58	59	70	69	72	91
100	H	59	59	60	68	—	75
	NH_4	54	55	65	69	—	—
	K	55	56	66	69	75	—
	Na	60	62	92	87	96	(170)
150	H	60	61	63	76	—	87
	NH_4	59	55	70	77	—	—
	K	55	56	73	—	89	—
	Na	62	65	—	—	132	—
500	H	70	72	96	132	—	275

Die einbasischen Säuren und ihre Salze haben hiernach die geringste, die zweibasischen eine mittlere, die dreibasischen die grösste Zähigkeit. Die Reihenfolge der Zähigkeiten ist für jede horizontale Reihe die gleiche. Ausnahmen finden nur statt für Na_2CrO_4 und Na_2SO_4. Nitrat und Chlorid haben fast gleiche Zähigkeit, ebenso das Kalium- und Ammoniumsalz. — Im Wesentlichen wurden dieselben Resultate für die specifischen Zähigkeiten bei 40⁰ gefunden.

Wagner[1]) bestimmte nach der Ausflussmethode mit dem auch von Sprung benutzten Apparate die Zähigkeit der Lösungen von Sulfaten, Chloriden und Nitraten der zweiwerthigen Schwermetalle und von Nitraten der alkalischen Erden.

Die Resultate seiner Versuche sind in einer Anzahl von Tabellen für die Temperaturen 15, 25, 35, 45⁰ zusammengestellt. Aus denselben ist zu ersehen, dass der von anderen Forschern (Poiseuille, Slotte, Rellstab) hervorgehobene Zusammenhang zwischen Temperatur und Zähigkeit für Salzlösungen nicht besteht. Ueberhaupt gelangte Wagner zu dem Resultate, dass eine Proportionalität zwischen der Grösse der Zähigkeit und der Grösse ihrer Abnahme mit der Temperatur nicht existirt. Die Abnahme ist für ein gleiches Temperaturintervall indessen doch um so grösser, je niedriger die Temperatur ist.

Trägt man die Temperaturen als Abscissen, die zugehörigen Zähigkeiten als Ordinaten auf, so nähern sich die entstehenden Curven asymptotisch der Abscissenaxe. Es besteht ferner keine einfache Beziehung zwischen der Abnahme der Zähigkeit und dem specifischen Gewichte oder der Concentration der Lösung.

---

[1]) Wiedem. Ann. der Phys. u. Chem. **18**, 259.

Wagner's Versuche gaben keinen Aufschluss darüber, ob durch den Einfluss der Temperatur die Zähigkeit der Salzlösungen in grösserem, gleichem oder geringerem Grade beeinflusst wird, als die des Wassers. Ein Minimum der Zähigkeit, wie es Girard für Kaliumnitrat und Sprung für zahlreiche andere Salze nachgewiesen hat, konnte Wagner nur bei Baryumnitrat constatiren. Bei allen anderen untersuchten Lösungen nähern sich die Zähigkeitscurven bei verschiedener Concentration asymptotisch der Abscissenaxe. Im Allgemeinen wurde der von Hübner, Sprung und Slotte gefundene Satz bestätigt, nach welchem gleich concentrirte Lösungen um so zäher sind, je kleiner bei gleicher Säure das Atomgewicht des Metalles und je kleiner bei gleichem Metalle das Atomgewicht der Säure ist. Dieser Satz, welcher indessen nur für analog constituirte Salze gilt, dagegen seine Gültigkeit beim Uebergange von den Alkalimetallen zu den Metallen der alkalischen Erden, oder beim Uebergange von den einbasischen zu den mehrbasischen Säuren verliert, besteht in den vorliegenden Untersuchungen für die Nitrate und Chloride, dagegen nicht mehr für die Sulfate der zweiwerthigen Metalle.

Beim Vergleiche äquivalenter Salzlösungen ergaben sich für Kobalt- und Nickelsulfat gleiche Reibungen, ebenso für Zink- und Magnesiumsulfat, sonst liessen sich einfache Beziehungen zwischen Moleculargewicht und Zähigkeit nicht nachweisen. Den Grund für die geringe Gleichmässigkeit, welche in dem Einflusse der Temperatur und des Procentgehaltes auf die Zähigkeit bemerkbar ist, findet Wagner vornehmlich in der beim Erwärmen eintretenden Dissociation der Salzlösung.

Für das Kupferchlorid gelang es, den Einfluss der Dissociation unterhalb 25° direct nachzuweisen.

Die von G. und E. Wiedemann[1]), Grotrian[2]) u. A. bereits ventilirte Frage nach dem Zusammenhange zwischen der inneren Rei-

Lösung	Innere Reibung		Leitungsvermögen
	Arrhenius	Kreichgauer	
Jodkalium, KJ	0,912	0,93	968.10^{-8}
Kaliumnitrat, KNO_3	0,959	0,97	752
Chlorammonium, NH_4Cl	0,977	0,98	907
Chlorkalium, KCl	0,978	—	919
Natriumnitrat, $NaNO_3$	1,051	1,06	617
Chlornatrium, NaCl	1,093	1,08	695
Kaliumsulfat, $\frac{1}{2} K_2SO_4$	1,101	1,09	672
Chlorbaryum, $\frac{1}{2} BaCl_2$	1,107	1,11	658
Kaliumcarbonat, $\frac{1}{2} K_2CO_3$	1,142	1,15	660
Chlorlithium, LiCl	1,147	1,15	591
Chlorzink, $\frac{1}{2} ZnCl_2$	1,189	1,18	514
Natriumsulfat, $\frac{1}{2} Na_2SO_4$	1,230	1,23	475
Kaliumacetat, CH_3CO_2K	1,258 [3])	—	594
Lithiumsulfat, $\frac{1}{2} Li_2SO_4$	1,299	1,28	386
Zinksulfat, $\frac{1}{2} ZnSO_4$	1,362	1,35	249
Kupfersulfat, $\frac{1}{2} CuSO_4$	1,368	—	241
Magnesiumsulfat, $\frac{1}{2} MgSO_4$	1,379	1,37	270

[1]) Pogg. Ann. **99**, 221 ff. und Wiedem. Ann. **20**, 537. — [2]) Pogg. Ann. **157**, 130 u. **160**, 238 ff. — [3]) Berechnet aus halbnormalem Kaliumacetat (= 1,121).

bung und dem Leitungsvermögen ist von Arrhenius[1]) unter Benutzung verschiedener Normallösungen neuerdings der Prüfung unterzogen worden.

Die vorstehende Tabelle enthält die von ihm gefundenen Werthe, sowie einige früher von Kreichgauer erhaltene.

In der letzten Rubrik sind auch die Leitungsfähigkeiten beigefügt, welche von Kohlrausch bestimmt wurden.

Die Lösungen sind nach aufsteigendem Reibungscoëfficienten geordnet. Obgleich eine allgemeine Uebereinstimmung nicht zu verkennen ist, so existirt doch kein einfacher Zusammenhang zwischen Leitungsfähigkeit und Reibung.

Während aus den Versuchen von Arrhenius, die früher besprochen wurden, und welche sich auf das Verhalten von Nichtleitern beziehen, hervorgeht, dass diese als Zusatz zum Wasser die innere Reibung desselben vergrössern, zeigen manche Salze das entgegengesetzte Verhalten.

Diese Thatsache scheint darauf hinzudeuten, dass die Molecüle der betreffenden Salze ganz anders constituirt sind, als diejenigen der Nicht-Elektrolyte.

Arrhenius hat die Ansicht ausgesprochen, dass die Molecüle eines Elektrolyten von zwei verschiedenen Arten sind, active und inactive. Die activen Molecüle sind so constituirt, dass ihre Ionen dem von der Clausius-Williamson'schen Hypothese geforderten freien Bewegungszustande genügen, oder mit anderen Worten, die activen Molecüle sind factisch als dissociirt anzusehen. Da die Reibung nach aller Wahrscheinlichkeit mit der Zusammengesetztheit der reibenden Theile wächst, so dürfte es nicht befremdend erscheinen, dass active (d. h. in Ionen gespaltene) Molecüle unter Umständen eine kleinere Reibung erleiden als inactive (nicht gespaltene). Es zeigt sich nun, dass nur diejenigen Salze, welche die besten Elektricitätsleiter sind (d. h. welche die relativ grösste Anzahl von activen Molecülen enthalten), die innere Reibung des Wassers verkleinern.

In den Lösungen von diesen Salzen würde also eine so grosse Menge von activen Molecülen vorkommen, dass ihre verringernde Einwirkung auf die innere Reibung die vergrössernde Wirkung der gleichzeitig vorkommenden inactiven Molecüle überwindet. Eine Stütze für diese Anschauung findet sich darin, dass auch Lösungen von diesen Salzen bei grösseren Concentrationen grössere innere Reibung als das Wasser selbst haben. Bei zunehmender Concentration wächst nämlich die Anzahl der inactiven Molecüle auf Kosten der activen. Bei äusserster Verdünnung scheinen sämmtliche Salze in ihren Lösungen in active Molecüle zu zerfallen, und es ist nicht undenkbar, dass alle Salze (wenigstens diejenigen, deren Ionen ziemlich einfach sind) bei äusserst kleinem Zusatze die Reibung des Wassers verkleinern.

Reyher[2]) hat das Verhalten von äquivalenten Säuren und Salzlösungen in verschiedenen Verdünnungen studirt, und zwar wurden normale, halb und viertel normale Lösungen einer Reihe von Säuren und Natriumsalzen zu den Versuchen benutzt.

---

[1]) Zeitschrift für physikalische Chemie **1**, 293 (1887). — [2]) Ebendas. **2**, 744 (1888).

Die Versuchstemperatur war 25°, der Versuchsapparat genau so construirt, wie der von Arrhenius benutzte, nur war die Verjüngung über der Kugel durch eine Marke ersetzt.

Reyher berechnete nur relative Reibungscoëfficienten, indem die Zähigkeit des Wassers bei 25°C. gleich 1 gesetzt wurde. Es zeigte sich, dass die Reibungscoëfficienten sich sehr nahe durch die Arrhenius'sche Formel $y_x = A^x$ darstellen lassen. Dabei ist x der Gehalt an Salz, die Constante A nimmt die nachstehenden Werthe an:

Ameisensäure	1,036	Natriumnormalbutyrat	1,670
Essigsäure	1,127	„ isobutyrat	1,699
Propionsäure	1,210	„ lactat	1,493
Normale Buttersäure	1,279	„ isovalerat	1,787
Isobuttersäure	1,281	„ isocapronat	1,889
Milchsäure	1,261	„ benzoat	1,634
Chlorwasserstoff	1,070	„ salicylat	1,499
Bromwasserstoff	1,038	„ m-nitrobenzoat	1,654
Chlorsäure	1,053	Natriumchlorid	1,099
Salpetersäure	1,022	„ bromid	1,061
Ueberchlorsäure	1,002	„ chlorat	1,089
Orthophosphorsäure	1,285	„ nitrat	1,052
Orthoarsensäure	1,271	„ perchlorat	1,035
Natriumformiat	1,197	Mononatriumphosphat	1,476
„ acetat	1,400	Mononatriumorthoarseniat	1,494
„ propionat	1,528		

Reyher gelangt zu nachstehenden Schlussfolgerungen:

1. Die relative innere Reibung der wässerigen $^1/_8$- bis $^1/_2$-Normallösungen von Säuren und Salzen findet ihren vollkommen exacten Ausdruck durch die Arrhenius'sche Exponentialformel. Bei Anwendung der Formel auf Lösungen von $^1/_2$ bis $^1/_1$ normal weichen die berechneten Werthe gewöhnlich etwas von den beobachteten ab, doch erreicht dieser Fehler selten 1 Proc.

2. Hat man die innere Reibung eines Körpers bei verschiedenen zwischen $^1/_8$ und $^1/_1$ normal liegenden Verdünnungen bestimmt, so lässt sich aus den beobachteten Reibungscoëfficienten mittelst der Arrhenius'schen Formel eine Reibungsconstante berechnen, wobei die Versuchsfehler eliminirt werden und jeder Werth mit dem ihm zukommenden Gewichte in Rechnung geht.

3. a) Die innere Reibung wird vergrössert: bei den Säuren durch Substitution eines H durch CH_3, OH und Na; bei den Salzen durch Substitution eines H durch CH_3 und NO_2.

b) Die innere Reibung wird verkleinert: bei den Salzen durch Substitution eines H durch OH.

4. Zwischen innerer Reibung und Leitfähigkeit hat sich keine einfache Beziehung, wohl aber eine allgemeine Uebereinstimmung ergeben.

In der Reihe der Na-Salze der Fettsäuren entspricht, von dem ameisensauren Natrium angefangen, einer verlangsamten Zunahme der inneren Reibung eine verlangsamte Abnahme der Leitfähigkeit.

5. Zwischen den schwachen und starken Säuren hat sich bezüglich der inneren Reibung ein fundamentaler Unterschied herausgestellt.

Während bei den schwachen Säuren durch Substitution eines H durch Na die innere Reibung um einen sehr bedeutenden, verschieden grossen

Betrag steigt, wird die innere Reibung der starken Mineralsäuren nur um einen geringen, aber recht constanten Betrag vergrössert.

Diese Verschiedenheit lässt sich durch die Arrhenius'sche Dissociationshypothese in befriedigender Weise erklären.

Angeregt durch die Untersuchungen von Arrhenius und Reyher hat Julius Wagner[1]) Untersuchungen über die innere Reibung verdünnter Salzlösungen angestellt. Die Versuche wurden bei 25° mit dem von den genannten Forschern (s. o.) benutzten Apparate ausgeführt. Die Beobachtungen lassen sich ziemlich befriedigend durch die Arrhenius'sche Exponentialformel $\eta = A^x$, worin η die innere Reibung, x die Concentration in g-Aequivalenten pro Liter und A eine Constante (Reibung einer Normallösung) bedeutet, ausdrücken. Wagner hat die Werthe von η aus der Grösse von A berechnet. Nachstehende Tabelle giebt die so erhaltenen Zahlen, wobei bemerkt werden mag, dass alle Werthe von A, welche die Betrachtungen innerhalb dreier Einheiten der dritten Decimale wiedergeben, durch einen Stern gekennzeichnet sind.

Baryumchlorid	1,1186
Calciumchlorid	1,1558*
Cadmiumchlorid	1,1351*
Kaliumchlorid	0,9776
Kobaltchlorid	1,2044*
Kupferchlorid	1,2067*
Lithiumchlorid	1,1367
Magnesiumchlorid	1,1970
Manganchlorid	1,2076*
Nickelchlorid	1,2011
Strontiumchlorid	1,1391*
Zinkchlorid	1,1985
Aluminiumsulfat	1,3931
Berylliumsulfat	1,3507
Cadmiumsulfat	1,3428
Kaliumsulfat	1,0982
Kobaltsulfat	1,3517*
Kupfersulfat	1,3533
Lithiumsulfat	1,2911*
Magnesiumsulfat	1,3584
Mangansulfat	1,3566
Natriumsulfat	1,2253
Nickelsulfat	1,3498
Schwefelsäure	1,0880*
Zinksulfat	1,3613
Bleinitrat	1,0897
Calciumnitrat	1,1074
Cadmiumnitrat	1,1648
Kaliumnitrat	0,9664
Kobaltnitrat	1,1581
Kupfernitrat	1,1729
Magnesiumnitrat	1,1704*
Mangannitrat	1,1837*
Nickelnitrat	1,1777*
Silbernitrat	1,0447
Strontiumnitrat	1,1078
Zinknitrat	1,1666*
Kaliumchromat	1,1081
Kaliumeisencyanid	1,0555
Kaliumeisencyanür	1,1051

Bei der Durchsicht des reichhaltigen Beobachtungsmateriales ergiebt sich, dass die Veränderung, welche der Zusatz eines Salzes in der inneren Reibung des Wassers bewirkt, sich zwar additiv aus der Reibung des Metalles und des Säureradicales zusammensetzt, wie dies schon früher Hannay[2]) vermuthet hatte, dass jedoch dieser additive Charakter bei der inneren Reibung weit weniger zu Tage tritt, als dies bei anderen Eigenschaften verdünnter Salzlösungen der Fall ist. Es hat dies seinen Grund wohl darin, dass die innere Reibung in hohem Grade von dem Molecularzustande des Salzes beeinflusst wird. Durch mehr oder weniger weitgehende elektrolytische Dissociation kann die innere Reibung sowohl vergrössert wie verringert werden. Vollkommen dürfte sich der Einfluss der Dissociation auf die Reibung übrigens erst übersehen lassen, wenn man über den Molecularzustand der untersuchten Lösungen genaue Kennt-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 31 (1889). — [2]) Proc. Roy. Soc. 28, 279.

niss gewinnt. So viel lässt sich sagen, dass fortschreitende Dissociation die Aenderung der Dichte und der Reibung in gleichem Sinne beeinflusst.

Aus der von Wagner mitgetheilten Tabelle ergiebt sich, dass die innere Reibung nahe verwandter Metalle von annähernd gleicher Grösse ist. So zeigt sich z. B. eine grosse Annäherung in den Werthen der Magnesiumgruppe, also bei Mg, Zn, Co, Ni, Mn, Cu und theilweise auch bei Cd. Eine zweite Gruppe wird gebildet durch die Erdalkalimetalle, während Alkalimetalle eine wenig einheitliche Gruppe bilden. Während innerhalb der einzelnen Gruppen die Reibung mit steigendem Atomgewichte des positiven Bestandtheiles des Salzes abnimmt, ist dies nicht für die ganze Reihe der Metalle der Fall, vielmehr ergiebt sich aus einer von Wagner gegebenen Zusammenstellung der Reibungsconstanten der Chloride, Nitrate und Sulfate, dass die innere Reibung sich als periodische Function des Atomgewichtes darstellt.

Lauenstein[1]) hat in neuester Zeit Lösungen von Natronsalzen verschiedener organischer Säuren mit einem von Ostwald modificirten Arrhenius'schen Apparate untersucht. Statt des einfachen Capillarrohres benutzte er ein U-Rohr, bestehend aus dem Capillarrohre und einer etwas weiteren Kugelröhre, die zum Auffangen der ausgeflossenen Flüssigkeit dient, wie dies Fig. 12 zeigt. Die Versuchstemperatur betrug 25°. Es wurden die Natronsalze homologer, gesättigter, ungesättigter, isomerer und verschiedenfach substituirter Säuren der Prüfung unterzogen und dabei sowohl Methan- als Benzolderivate berücksichtigt.

Fig. 12.

d f c k d b e

Bei Prüfung der Arrhenius'schen Exponentialformel wurde im Allgemeinen gefunden, dass bei Salzlösungen organischer Säuren die aus der Formel berechneten Werthe nicht mit der Genauigkeit mit den beobachteten Werthen übereinstimmen, wie dies Reyher und Wagner bei den von ihnen untersuchten Verbindungen festgestellt haben.

Die innere Reibung der Säuren aus der Reihe der Fettkörper lässt sich noch einigermaassen durch die Arrhenius'sche Exponentialformel in Gestalt einer Constanten wiedergeben, für die Natronsalze der aromatischen Säuren trifft dies nicht zu. Bei Betrachtung der homologen Reihe der gesättigten zweibasischen und zweiwerthigen Säuren von der Formel $C_nH_{2n-2}O_4$ ergab sich das allgemeine Resultat, dass die Substitution von H durch CH_3 ein Anwachsen der inneren Reibung von Glied zu Glied verursacht. Dabei macht es keinen Unterschied, ob sich die Gruppe CH_2 in der Kette der schon vorhandenen C-Atome einschiebt (Malonsäure-Normalbernsteinsäure), oder ob eine Substitution von H durch CH_3 eintritt (Malonsäure-Isobernsteinsäure). Beim Vergleich der zweibasischen mit den einbasischen Säuren ergab sich, dass der Eintritt der Carboxylgruppe eine Abnahme des Werthes der Reibung nach sich zieht.

Vergleicht man Fumar- und Maleïnsäure mit der Bernsteinsäure einerseits und Itaconsäure und deren Isomere mit der Brenzweinsäure

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 417.

andererseits, so findet man, dass mit Austritt von zwei H, wodurch der Uebergang von einfacher Bindung der C-Atome in doppelte Bindung stattfindet, die Reibung bedeutend verringert wird. Geht die doppelte Bindung jedoch in eine dreifache über (Bernsteinsäure-Acetylendicarbonsäure), so wird die Reibung vergrössert.

Eintritt von OH in das Molecül der Säuren verringert im Allgemeinen die innere Reibung. So zeigt von den drei Säuren Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure die Lösung des Natriumsalzes der Weinsäure die geringste Reibung. Derselbe Einfluss von OH ergiebt sich bei dem Uebergange von Essigsäure zu Glycolsäure. Substituirt man dagegen H durch C_6H_5, so steigt der Werth der Reibung sehr bedeutend (Essigsäure-Phenylessigsäure) und es kann hierbei sogar der gleichzeitige Einfluss von OH verdeckt werden, wie dies aus dem Vergleich von Phenylessigsäure und Phenylglycolsäure hervorgeht, welche nahezu dieselbe Reibung besitzen.

Bei Betrachtung der Veränderungen der inneren Reibung der Säuren der aromatischen Reihe durch Isomerie oder durch Substitution haben sich im Allgemeinen keine regelmässigen Beziehungen ergeben und Lauenstein gelangt zu dem Schlusse, dass, wenn auch der Einfluss der Constitution der gelösten Stoffe auf die innere Reibung sich geltend macht, doch nur eine geringe Regelmässigkeit beim Vergleich der Verbindungen unter sich zu erkennen ist und dass daher aus den Constanten der inneren Reibung sich nicht so sichere Schlüsse auf die Natur des gelösten Stoffes ziehen lassen, wie dies bei der Leitfähigkeit der Fall ist.

Im Anschlusse an die Arbeiten C. Bender's[1]) über das Verhalten „correspondirender" Salzlösungen hat Brückner[2]) eine Reihe von Chloriden mit Bezug auf die Frage studirt, ob es auch für die Reibungsconstante correspondirende Lösungen giebt. Unter letzteren versteht Brückner solche, welche beim Vermischen Lösungen geben, deren Eigenschaften die Mittelwerthe der Eigenschaften der Bestandtheile sind. Er benutzt zu seinen Versuchen einen dem Wiedemann'schen ähnlichen Apparat, bei welchem er jedoch in Anlehnung an das Verfahren von Pribram und Handl (s. S. 487) durch Einschaltung eines Röhrensystems ein Hin- und Hertreiben der Flüssigkeit und so eine Wiederholung der Versuche mit derselben Flüssigkeitsmenge ermöglichte.

Brückner findet, dass im Allgemeinen Lösungen, deren moleculare Concentrationen gleich sind oder in einfachen Verhältnissen stehen, sich als correspondirend erweisen. Als correspondirende Lösungen ergaben sich:

1. NaCl und $BaCl_2$,
2. KCl und NH_4Cl,
3. NaCl und KCl,
4. NaCl und NH_4Cl.

Dies gilt aber nur für gewisse Concentrationen und Temperaturen, während für andere „correspondirende Lösungen" überhaupt nicht existiren.

Die Reibungsconstante der Mischung irgend zweier Lösungen ist stets kleiner, als das arithmetische Mittel aus den Constanten der Einzel-

---

[1]) Wiedem. Ann. d. Phys. u. Chem. **22**, 179; **31**, 872. — [2]) Ibid. **42**, 287 (1891).

lösungen. Die Differenz beider Werthe wird um so grösser, je mehr sich das Molecülzahlverhältniss der einzelnen Lösungen von demjenigen der correspondirenden Lösungen entfernt. Während diese Differenz für wirklich correspondirende Lösungen annähernd Null ist, erreicht sie bei den höher concentrirten Lösungen der unter 3. und 4. angegebenen Salze für dasselbe Molecülzahlverhältniss, für welches die geringer concentrirten Lösungen derselben Salze correspondiren, nur ein Minimum, das weit von Null verschieden sein kann.

Die Untersuchung der Beziehung zwischen innerer Reibung und der Zusammensetzung homogener Flüssigkeiten wurde zuerst von Graham[1]) im Jahre 1861 in Angriff genommen. Er wählte zu seinen Untersuchungen durchwegs die Temperatur von 20° und verglich die hierbei beobachteten Durchflusszeiten mit der des Wassers bei derselben Temperatur, indem er diese Zeit gleich 1 setzte. Um daher aus seinen Zahlen die „specifischen Durchflusszeiten" abzuleiten, müsste man dieselben mit 55,95 multipliciren, da

$$Z = \frac{t}{t_0} 100,$$

bei Graham hingegen

$$Z_1 = \frac{t}{t_{2_0}},$$

und nach seinen eigenen Messungen

$$t_{2_0} = 0{,}5595 \, . \, t_0,$$

somit

$$Z = 55{,}95 \, Z_1$$

ist.

Auf Grundlage seiner Beobachtungen an Aethyl- und Amylalkohol, ferner an Ameisensäure-, Essigsäure-, Buttersäure- und Valeriansäure-Aethyläther, endlich an Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure selbst, spricht er den Satz aus, dass die Durchflusszeit eines Alkohols, eines Aethers oder einer Säure mit dem Siedepunkte gleichzeitig wachse, wozu er noch die Bemerkung fügt: „Das Wachsen der Transspirationszeit für Alkohole, Aether und Säuren bei den aufwärts steigenden Reihen derselben kann mit der Vergrösserung des Moleculargewichtes im Zusammenhange stehen." Weiter sagt er: „Dass eine Beziehung besteht zwischen der Transspirabilität der Flüssigkeiten und ihrer chemischen Zusammensetzung, ist wohl nach dem Vorangehenden als festgestellt zu betrachten. Diese Beziehung ist ähnlicher Art, wie die zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung bestehende, welche von Kopp so gut festgestellt worden ist." Graham wies darauf hin, dass zunächst die Untersuchung der „Transspirabilität" homologer Substanzen von Interesse wäre, aber erst im Jahre 1868 wurde dieser Gedanke auf Landolt's Veranlassung von Rellstab[2]) aufgenommen. Rellstab's Untersuchungen zeigen zunächst darin einen Fortschritt, dass er die Veränderungen der specifischen Durchflusszeiten mit der Temperatur bei allen zu untersuchenden Substanzen

---

[1]) Liebig's Ann. der Chem. u. Pharm. **123**, 90. — [2]) Ueber Transspiration homologer Flüssigkeiten. Inaug.-Dissert., Bonn 1868.

in Betracht zog. Vordem hatte Poiseuille[1]) nur für Wasser, Graham für Wasser und wasserfreien Alkohol die Untersuchung in diesem Sinne durchgeführt.

Die Beobachtungen Rellstab's erstrecken sich über 32 organische Verbindungen und sind zwischen 10 und 50^0 ausgeführt; er hat nicht die Durchflusszeiten gleicher Volumina, sondern jene äquivalenter Mengen mit einander verglichen.

Rellstab stellt im Resumé seiner Untersuchungen folgende Sätze auf:

„Die Transspiration aller Körper nimmt mit der Temperatur zu; die Zunahme ist für gleiche Temperaturintervalle um so bedeutender, je grösser die Ausflusszeit überhaupt und je niedriger die Temperatur ist[2]).

Für eine Zunahme um CH_2 in der chemischen Zusammensetzung zeigen sämmtliche Körper eine Zunahme der Ausflusszeit; die Zunahme ist grösser für die wachsenden Alkohol- als für die wachsenden Säureradicale. Eine Zunahme in der Transspirationszeit wurde in gleicher Weise constatirt für eine Vergrösserung der Verbindung um CH_2O, um H_2 und um O.

Verglichen wurden:

a) Aldehyd-Propionsäure, Aceton-Buttersäure, Valeral-Capronsäure, Bittermandelöl-Benzoësaures Methyl, Salicylige Säure, Salicylsaures Methyl;

b) Aldehyd-Aethylalkohol, Aceton-Propylalkohol, Valeral-Amylalkohol;

c) Aldehyd-Essigsäure, Aceton-Propionsäure, Valeral-Valeriansäure, Bittermandelöl-Salicylige Säure, Benzoësaures Methyl, Salicylsaures Methyl.

Eine Abnahme in der Transspirationszeit wurde beobachtet für eine Steigerung in der Zusammensetzung um 1 At. C bei Methylalkohol und Aldehyd, Aethylalkohol und Aceton, Butylalkol und Valeral.

Metamere Stoffe haben im Allgemeinen ungleiche Durchflusszeiten; dieselben nähern sich einander um so mehr, je übereinstimmender die Siedepunkte sind. Die grössere Zunahme für wachsende Alkoholradicale zeigt sich auch hier. Die Körper, die den Kohlenstoff zweimal gebunden enthalten, transspiriren langsamer, als Körper mit einfach gebundenem Kohlenstoff von gleichem Atomgewichte. Alle Zunahmen und Abnahmen der Transspirationsgeschwindigkeit correspondiren mit der Zunahme und Abnahme des Siedepunktes, ohne jedoch eine einfache Function desselben zu sein. Aus den Transspirationsgeschwindigkeiten der vorderen Glieder einer homologen Reihe auf die eines späteren Gliedes zu schliessen, ist nur in Bezug auf das Vorzeichen, nicht auf die Grösse des Zuwachses möglich."

Guerout[3]) hat später ähnliche Untersuchungen wie Rellstab angestellt und gelangte wie dieser zu dem Schlusse, dass bei homologen Alkoholen und Säuren die Durchflusszeit mit dem Moleculargewichte zunimmt. Ameisensäure macht eine Ausnahme.

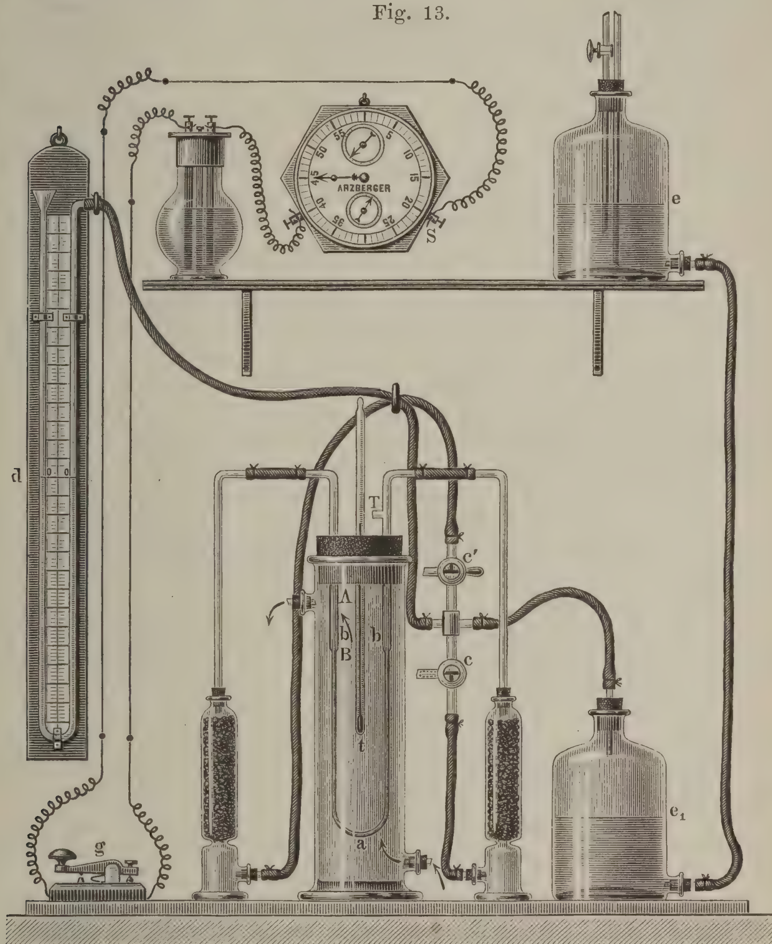
Ferner sprach er den Satz aus, dass gleiche Volumina isomerer Ester gleiche Durchflusszeit haben.

---

[1]) Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très petits diamètres 1842, p. 524. — [2]) Dieser Satz hat durch die Untersuchungen von Přibram und Handl eine Einschränkung erfahren (s. u.). — [3]) Compt. rend. **81**, 1027 (1875).

Guerout hat nur bei einer Temperatur von 13 oder 15° beobachtet. Er bestimmte den Coëfficienten K aus der Poiseuille'schen Formel $K = \frac{QL}{HD^4}$, nur weicht er insofern von derselben ab, als H nicht die Höhe einer Quecksilbersäule (wie bei Poiseuille), sondern die einer Wassersäule angiebt.

Fig. 13.



In ausführlicher Weise haben Přibram und Handl[1]) die Frage nach den Beziehungen zwischen innerer Reibung (Zähigkeit) und chemischer Constitution behandelt.

Der von ihnen benutzte Apparat weicht in wesentlichen Punkten von dem früher beschriebenen Wiedemann'schen ab.

[1]) Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Wien [2] 78, 113, (1878); [2] 80, 17, (1879) und [2] 84, 717, (1881).

Wie die vorstehende Zeichnung (Fig. 13, a. v. S.) zeigt, ist das capillare Beobachtungsrohr *a* U-förmig gebogen und an dasselbe sind an beiden Enden etwas weitere Röhren *b*, welche ringförmige Marken tragen, angeschmolzen. Die Schenkel communiciren durch zwischengeschaltete Chlorcalciumthürme mit zwei Dreiweghähnen *c* und c_1, welche überdies mit einem Wassermanometer *d* und mit einer Druckvorrichtung $e e_1$ verbunden sind. Mit Hülfe der letzteren, welche nach Art der Mariotte'schen Flasche eingerichtet ist, kann man leicht einen völlig constanten Druck erzielen und der Beobachter ist so jeder Mühe der Druckregulirung überhoben. Das Capillarrohr hängt in einem Wasserbade *w*, welches continuirlich aus einem Reservoir gespeist wird, wodurch die Temperatur leicht constant erhalten werden kann. Die Beobachtung derselben erfolgt durch ein unmittelbar neben dem capillaren Rohre eingesenktes Thermometer *t*. Die Füllung des Apparates kann mittelst eines gebogenen Trichters durch eine an dem erweiterten Schenkel angebrachte Tubulatur *T* erfolgen, oder man kann die Flüssigkeit auch durch diese Tubulatur nach entsprechender Stellung der Druckflasche aufsaugen. Hierauf wird die Tubulatur geschlossen, man verbindet den Hahn *c* mit dem Druckapparate, während der Hahn c_1 den anderen Schenkel nach aussen frei macht; man beobachtet den Durchgang des Meniscus bei den Marken *A* und *B* an einer elektrischen Secundenuhr *s*, welche durch eine einfache Contactvorrichtung *g* in dem Momente in Bewegung gesetzt wird, wann die Flüssigkeit die eine Marke des Beobachtungsrohres passirt hat, während beim Passiren der nächsten Marke der Strom wieder unterbrochen wird.

Auf diese Weise kann man die Durchflusszeit unmittelbar an der Uhr ablesen, d. h. durch Subtraction zweier Ablesungen erhalten. Durch Wechselstellung der Hähne kann die Bewegungsrichtung umgekehrt, die Flüssigkeit nach der anderen Seite gedrückt und so der Versuch beliebig oft wiederholt werden.

Da der Apparat während der Beobachtung vollständig geschlossen bleibt, so ist die Gefahr des Hineingelangens von Staubtheilchen, welche eine Störung der Messung bewirken könnten, vollständig vermieden.

In Bezug auf die Temperatur, bei welcher die Zähigkeit verschiedener Substanzen verglichen werden sollte, ging schon Rellstab von der Idee aus, dass die verschiedenen Flüssigkeiten bei ihren correspondirenden Temperaturen mit einander in Vergleich gesetzt werden müssten.

Als „correspondirend" betrachtet er dabei die Temperaturen mit gleicher Dampfspannung und legte seinen diesbezüglichen Untersuchungen die von Landolt[1]) veröffentlichten Bestimmungen der Dampftensionen zu Grunde; aber auf diesem Wege kam er nur zu dem negativen Resultate, dass „man auf einen genaueren und innigeren Zusammenhang zwischen Transspiration und chemischer Zusammensetzung nicht mehr rechnen kann".

Přibram und Handl erörterten ebenfalls die Frage nach der für die Beobachtungen geeignetsten Temperatur und regten den Gedanken an, für die in Rede stehenden Erscheinungen den Begriff der correspondirenden Temperatur etwas anders aufzufassen.

---

[1]) Untersuchungen über die Dampftensionen homologer Flüssigkeiten. Akad. Programm. Bonn 1868.

Wenn man als den einen Grenzzustand die Siedetemperatur der untersuchten Flüssigkeit annimmt, so liegt es nahe, die Erstarrungstemperatur als den zweiten Grenzzustand aufzufassen und als correspondirende Temperaturen diejenigen zu bezeichnen, welche in relativ gleichen Abständen von den beiden Grenztemperaturen liegen, oder in Zeichen: Es seien e_1 und e_2, s_1 und s_2 Erstarrungs- und Siedepunkt für zwei Substanzen, so sind die correspondirenden Temperaturen t_1 und t_2 solche, für welche

$$s_1 - t_1 : s_1 - e_1 = s_2 - t_2 : s_2 - e_2,$$

oder

$$t_1 - e_1 : s_1 - e_1 = t_2 - e_2 : s_2 - e_2,$$

oder auch

$$t_1 - e_1 : s_1 - t_1 = t_2 - e_2 : s_2 - t_2.$$

Grätz[1]) hat dieser Frage ebenfalls seine Aufmerksamkeit geschenkt. Nach ihm beruht die innere Reibung der Flüssigkeiten auf einem wesentlich anderen Process als die von Gasen. Es ist nicht die Uebertragung der Bewegungsmomente durch Molecularstösse, welche die Reibung hervorbringt, sondern wesentlich der Zug der Molecularkräfte. Die Reibung einer Substanz erreicht aber erst dann den grössten Werth, die Fluidität wird erst dann 0, wenn eine Spannung, die in dem Körper erzeugt wird, sich nicht mehr durch spontane Verschiebung der Molecüle ausgleicht. Bei dem Uebergange von dem festen durch den flüssigen zum gasförmigen Zustande muss also die Reibung von ∞ an abnehmen bis zum Werthe 0; diesen Werth 0 aber kann die Reibung erst erlangen bei der kritischen Temperatur (dem absoluten Siedepunkte Mendelejeff's), oberhalb welcher eine Flüssigkeit unter keinen Umständen mehr bestehen kann.

Wenn die kritische Temperatur (t_0) einer Flüssigkeit bekannt ist, dann muss sich die Reibung der Flüssigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch zwei Constanten darstellen lassen, während bisher mindestens drei Constanten erforderlich waren und zwar durch die Formel

$$\mu = A \frac{t_0 - t}{t - t_1},$$

wo A und t_1 unbekannte Constanten für jede Flüssigkeit sind. Setzt man in die von Přibram und Handl aufgestellte Formel

$$\frac{s_1 - t_1}{t_1 - e_1} = \frac{s_2 - t_2}{t_2 - e_2}$$

statt des normalen Siedepunktes s_1 den absoluten t_0, d. i. die kritische Temperatur, für die gewöhnliche Erstarrungstemperatur e die absolute t_1, so gelangt man direct zu der Grätz'schen Formel. Grätz hat diese Formel auf die von Přibram und Handl untersuchten Flüssigkeiten (s. u.), soweit für dieselben kritische Temperaturen bekannt oder zu berechnen sind, angewendet und im Ganzen bei 54 von 61 Flüssigkeiten gut übereinstimmende Resultate erhalten.

Mittelst der angeführten Formel lässt sich die kritische Temperatur aus Reibungsbeobachtungen berechnen.

---

[1]) Wiedem. Ann. d. Phys. u. Chem. **34**, 25 (1888).

P. de Heen[1]) fand eine empirische Relation zwischen dem inneren Reibungscoëfficienten der Flüssigkeiten und den Veränderungen, welche dieser mit der Temperatur erfährt, und zeigte, dass sich diese Relation recht gut an den Beobachtungen von Přibram und Handl bestätigt.

Im Allgemeinen zeigen die Flüssigkeiten mit grösstem Reibungscoëfficienten auch die grösste Aenderung desselben mit der Temperatur.

Der Verfasser stellt nun folgende Gleichung auf:

$$\frac{F}{F_{20}} = \sqrt[5,5]{F \cdot const.},$$

wo die Constante denselben Werth für alle Flüssigkeiten hat.

F ist der Reibungscoëfficient bei irgend einer Temperatur, F_{20} bei 20°. Der Exponent 5,5 würde andere Werthe annehmen für andere Temperaturen als 20°.

Der Ausdruck $\frac{F}{F_{20}}$ betrug für einige Alkohole der Fettreihe $\pm$ 1,7, für Ester wie Halogenverbindungen derselben $\pm$ 1,3. Bei Wasser sowie Aldehyden variiren die Werthe sehr beträchtlich mit der Temperatur und sind in Wahrheit grösser, als der Berechnung entspricht.

De Heen hat seine Formel später[2]) erweitert und ihr nachstehende Form gegeben:

$$F = \left[\frac{e^{\frac{\pi}{n}} + A F_0^{\frac{1}{n}} - 1}{A e^{\frac{\pi}{n}}}\right]^n.$$

Hier bedeutet F bezw. F_0 den Reibungscoëfficienten bei einer beliebigen Temperatur bezw. bei 10°, π ist eine Temperaturfunction $\pi = (t - 10)/20$, n und A sind Constanten, deren Werthe z. B. für Benzoësäure-Amyläther $n = 2,77$ und $A = 0,5563$ sind.

P. de Heen[3]) bestimmte auch eine empirische Beziehung zwischen der Spannkraft der Dämpfe und den inneren Reibungscoëfficienten von Flüssigkeiten.

Die Spannkraft p einer Flüssigkeit hängt von der Geschwindigkeit der Molecüle ab, die Vertheilung dieser ist aber selbst abhängig von dem inneren Reibungscoëfficienten f. Ist T die absolute Temperatur der Flüssigkeit, bei der p und f gemessen sind, so ist nach de Heen:

$$p^{Tf} = const.; \quad \text{also} \quad Tf \, log. \, p = C.$$

Přibram und Handl haben in der früher bereits citirten Arbeit den Zusammenhang zwischen specifischer Zähigkeit und chemischer Zusammensetzung homogener Flüssigkeiten näher untersucht; ihre Beobachtungsresultate giebt die nachfolgende Tabelle:

---

[1]) Bull. Ac. Belg. [3] **7**, 248 (1884). — [2]) Bull. Ac. Belg. [3] **11** (1887) und Wiedem. Beibl. **11**, 313. — [3]) Bull. Ac. Belg. [3] **10**, 251 (1885).

Substanz	Formel	m	Specif. Gew. d_0	Specifische Zähigkeit: für gleiche Volumina 10⁰	30⁰	50⁰	für äquivalente Mengen 10⁰	30⁰	50⁰
Acetaldehyd	C_2H_4O	44	0,8009	16	—	—	49	—	—
Aceton	C_3H_6O	58	0,8179	24	20	16	94	79	63
Aethylacetat	$C_4H_8O_2$	88	0,9211	28,8	22,2	17,9	171,4	132,1	106,5
Aethylmonochloracetat	$C_4H_7ClO_2$	124,5	1,1749	84,5	61	46	197	359	271
Aethyldichloracetat	$C_4H_6Cl_2O_2$	159	—	103,9	71,9	53,8	706,7	489	366
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	74	0,7372	14,5	11,7	—	80,9	65,2	—
Aethylbromid	C_2H_5Br	109	1,4833	24	19,5	—	98	80	—
Aethylbutyrat (norm.)	$C_6H_{12}O_2$	116	0,8981	42,9	32,9	25,7	307,9	236,1	184,4
Aethylbutyrat (iso)	$C_6H_{12}O_2$	116	0,8908	41	31	25	297	224	181
Aethylformiat	$C_3H_6O_2$	74	0,9389	25,5	20,1	16,1	111,7	88,0	70,5
Aethyljodid	C_2H_5J	156	1,9804	36	29	25	157	127	109
Aethylpropionat	$C_5H_{10}O_2$	102	0,9114	36,5	28	24	224	172	147
Aethylsulfid	$C_4H_{10}S$	90	0,8554	27	22	18	158	129	105
Aethylhydrosulfid (Mercaptan)	C_2H_6S	62	0,8717	24	19,5	—	95	77	—
Aethylvalerat	$C_7H_{14}O_2$	130	0,8847	50,2	37,2	28,5	409,8	303,7	232,6
Aethylenbromid	$C_2H_4Br_2$	188	—	—	83,5	—	—	230,2	—
Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	99	1,2811	—	40,5	31,7	—	172,1	134,7
Aethylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	98	1,2013	32	26	22	145	118	100
Allylacetat	$C_5H_8O_2$	100	0,9376	38,5	30,5	25	228	181	148
Allylalkohol	C_3H_6O	58	0,8853	116	72	47	422	262	171
Allylbromid	C_3H_3Br	121	1,4624	34	27	23	156	124	106
Allylchlorid	C_3H_5Cl	76,5	0,9645	22	18,5	—	98	82	—
Allyljodid	C_3H_5J	168	1,8435	45	36,5	30	217	176	145
Amylacetat	$C_7H_{14}O_2$	130	0,8856	59,4	43	32,7	484,4	350,7	266,7
Amylalkohol (Gährungs-)	$C_5H_{12}O$	88	0,8246	366	193	110	2170	1144	652
Amylbromid (iso)	$C_5H_{11}Br$	151	1,0747	80	55,5	40,5	624	433	316
Amylchlorid (iso)	$C_5H_{11}Cl$	106,5	0,8900	35	27,5	22	233	183	146
Amyljodid (iso)	C_5H_7J	198	1,5159	67	51	40	486	370	290
Benzol	C_6H_6	78	0,8968	42,4	31,5	24,4	204,8	152,5	117,8
Benzylchlorid	C_7H_7Cl	126,5	1,1192	—	65,5	49,5	—	411,3	310,8
Buttersäure (normal)	$C_4H_8O_2$	88	0,9765	114	79	57	571	394	285
" (iso)	$C_4H_8O_2$	88	0,9674	—	65,1	48,5	—	329	245,1
Butylacetat (normal)	$C_6H_{12}O_2$	116	0,7695	52	40	30,5	435	335	255
" (iso)	$C_6H_{12}O_2$	116	—	45,5	34,1	26,3	329,8	247,2	190,6
Butylaldehyd (normal)	C_4H_8O	72	0,9107	45	31	23	216	149	110
" (iso)	C_4H_8O	72	0,8349	36,5	26	21	175	125	101
Butylalkohol (normal)	$C_4H_{10}O$	74	0,8295	238	139	84	1179	689	416
" (iso-primär)	$C_4H_{10}O$	74	0,8179	325	169	94	1633	849	472
Butylbromid (iso)	C_4H_9Br	137	1,2885	39	31	25,5	230	183	151
Butylchlorid (iso)	C_4H_9Cl	92,5	0,8904	30	23,5	19	173	136	110
Butylformiat (normal)	$C_5H_{10}O_2$	102	0,9058	46	34,5	27,5	288	216	172
" (iso)	$C_5H_{10}O_2$	102	0,8952	44	33	26	279	209	165
Butyljodid (normal)	C_4H_9J	184	1,6375	58	46	38	362	295	237
" (iso)	C_4H_9J	184	1,6358	55,5	43	34,5	346	269	216
Butylpropionat (iso)	$C_7H_{14}O_2$	130	0,8887	55,5	41,5	32	451	337	250
Butylnitrit (iso)	$C_4H_9NO_2$	103	0,9076	47,5	35,5	26	299	224	164
Chloroform	$C\ HCl_3$	119,5	1,5162	36	29	24	158	127	105
Chlorkohlenstoff (tetra)	$C\ Cl_4$	154	1,6138	65	48	37	341	252	194
Chlorpikrin (Trichlornitromethan)	CCl_3NO_2	164,5	1,6833	76	57	45	413	309	244

Substanz	Formel	m	Specif. Gew. d_0	Specifische Zähigkeit					
				für gleiche Volumina			für äquivalente Mengen		
				10°	30°	50°	10°	30°	50°
Essigssäure	$C_2 H_4 O_2$	60	—	84	61	46	—	—	—
Methylacetat	$C_3 H_6 O_2$	74	0,9521	26	20	17	112	86	73
Methylbutyrat (iso) .	$C_5 H_{10} O_2$	102	0,8240	35	27,5	23	241	189	158
Methyljodid	$C H_3 J$	142	1,9803	31,5	27	—	125	107	—
Methylpropionat . .	$C_4 H_8 O_2$	88	0,9384	31	24,5	20	161	128	104
Monobrombenzol . .	$C_6 H_5 Br$	157	1,5258	78	59	48	701	530	431
Monochlorbenzol . .	$C_6 H_5 Cl$	112,5	1,1476	53,1	41,2	33,2	289,2	224,4	180,8
Mononitrobenzol . .	$C_6 H_5 N O_2$	123	—	—	95,3	69,8	—	531,9	389,6
Monochlortoluol (ortho)	$C_7 H_7 Cl$	126,5	1,1008	62,8	47,5	37,1	400,9	303,2	236,9
Mononitrotoluol (ortho)	$C_7 H_7 NO_2$	137	1,1775	—	107	76,5	—	693,1	495,6
Nitroäthan	$C_2 H_5 NO_2$	75	1,0796	45	36	29	174	139	112
Nitrobutan (normal)	$C_4 H_9 NO_2$	103	0,9945	67	50	39	385	288	224
„ (iso) . .	$C_4 H_9 NO_2$	103	1,0083	72	54	41	409	306	233
Nitropropan (normal)	$C_3 H_7 NO_2$	89	1,0345	55,5	43	34,5	265	205	165
„ (iso) . .	$C_3 H_7 NO_2$	89	1,0325	47	36,5	28	225	174	134
Propionsäure . . .	$C_3 H_6 O_2$	74	1,0154	78	57	45	318	230	182
Propylacetat (normal)	$C_5 H_{10} O_2$	102	1,0605	37	29	22	198	155	118
Propylacetat (iso) .	$C_5 H_{10} O_2$	102	0,9166	36	28	22	222	173	136
Propylaldehyd (normal)	$C_3 H_6 O$	58	0,8432	26,5	20,5	16,5	106	82	—
Propylalkohol (normal)	$C_3 H_8 O$	60	0,8306	175	105	68	702	421	273
Propylalkohol (iso) .	$C_3 H_8 O$	60	0,8161	184	103	60	751	421	245
Propylbenzoat (normal)	$C_{10} H_{12} O_2$	164	1,0411	206	126	88	1803	1103	770
Propylbromid (normal)	$C_3 H_7 Br$	123	1,3788	313	26,2	21	155	130	104
Propylbromid (iso) .	$C_3 H_7 Br$	123	1,3583	32	27	22	161	136	111
n-Propylnormalbutyrat	$C_7 H_{14} O_2$	130	0,8938	58	43	33	469	348	267
n-Propylisobutyrat .	$C_7 H_{14} O_2$	130	0,8875	53	40	31,5	431	325	256
iso-Propylnormalbutyrat	$C_7 H_{14} O_2$	130	0,9027	52	38,5	30	422	313	244
iso-Propylisobutyrat	$C_7 H_{14} O_2$	130	0,8787	47,5	36	28	390	296	230
Propylchlorid (normal)	$C_3 H_7 Cl$	78,5	0,9112	21,5	17,7	—	103,2	84,5	—
Propylchlorid (iso) .	$C_3 H_7 Cl$	78,5	0,8929	22	18	—	107	88	—
Propylformiat (normal)	$C_4 H_8 O_2$	88	0,9261	33,5	26	20	176	137	106
Propylformiat (iso)	$C_4 H_8 O_2$	88	0,8826	32	25	20	177	138	111
Propyljodid (normal)	$C_3 H_7 J$	170	1,7805	47,2	37,7	28,1	250,4	199,6	148,8
„ (iso) . .	$C_3 H_7 J$	170	1,7112	47	37	29	259	204	160
n-Propylnitrit . . .	$C_3 H_7 NO_2$	89	0,9981	25	21	17	124	104	84
n-Propylpropionat .	$C_6 H_{12} O_2$	116	0,9017	48	36	29	343	257	207
iso-Propylpropionat	$C_6 H_{12} O_2$	116	0,8931	42	33	26	303	238	188
Toluol	$C_7 H_8$	92	0,8812	38,2	29,3	23,8	221,6	169,9	138,6
Valeral (iso)	$C_5 H_{10} O$	86	0,8222	39,5	30,5	24,5	229	177	142
Xylol (meta) . . .	$C_8 H_{10}$	106	0,8709	42,4	32,7	26,4	286,7	221,1	178,5

Die Schlussfolgerungen, zu denen Přibram und Handl auf Grund ihrer Untersuchungen gelangen, sind folgende:

1. Der von Guerout (s. o.) ausgesprochene Satz, dass isomere Ester eine gleiche specifische Zähigkeit besitzen, ist nur eine Näherungsregel. Da, wo sich ein Unterschied in der Zähigkeit isomerer Ester nachweisen lässt, besitzt immer der Ester grössere Zähigkeit, welcher das in der homologen Reihe höher stehende Alkoholradical enthält.

2. Die Unterschiede in der specifischen Zähigkeit für gleiche Volumina werden im Allgemeinen grösser, wenn die Differenzen der Moleculargewichte der in den verglichenen Estern enthaltenen Alkohol- (oder Säure-) Radicale anwachsen.

3. Vergleicht man solche isomere Ester, bei denen die Isomerie durch eine verschiedene Anordnung der Atome im Alkohol- oder Säureradical bedingt ist, so zeigt sich, dass stets der das normal constituirte Radical enthaltende Ester eine grössere Zähigkeit besitzt, als der demselben isomere und dies gilt, mag die Isomerie im Alkohol- oder im Säureradical erfolgen.

Auch bei den Aldehyden kommt die grössere Zähigkeit dem Aldehyd mit normalem Radical zu. Bei den Halogenestern sind dagegen die Unterschiede sehr unbedeutend und schwankend.

4. Salpetrigsäureester haben stets eine geringere Zähigkeit, als die isomeren Nitrokohlenwasserstoffe.

5. Der Eintritt von Chlor, Brom, Jod und NO_2 an Stelle von H in einem Molecül hat in allen untersuchten Fällen eine Vergrösserung der Durchflusszeit der betreffenden Substanz zur Folge.

6. Am kleinsten ist diese Vergrösserung bei dem Eintritte von Chlor, dann zunehmend bei Brom, Jod und NO_2.

7. Aus dem Verhalten von Chlortoluol und Benzylchlorid geht hervor, dass für den absoluten Werth der Vergrösserung der Durchflusszeit nicht nur die Qualität des eintretenden Elementes, sondern auch seine Stellung im Molecül maassgebend ist.

In Bezug auf das Verhalten ungesättigter Körper haben Přibram und Handl zunächst Allyl- und Propylverbindungen verglichen. Allylalkohol hat eine erheblich geringere Zähigkeit als Propylalkohol, aber die Ester des Allylalkohols besitzen eine etwas grössere Zähigkeit, als die entsprechenden Ester des Propylalkohols.

Bei dem Uebergange von Alkohol zum Aldehyd und Keton wird die Zähigkeit geringer, und hier, wo man annimmt, dass der Austritt der zwei Wasserstoffatome durch eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff ausgeglichen wird, ist die Herabminderung erheblich grösser, als in jenem Falle, wo durch Austritt von Wasserstoff eine Doppelbindung zwischen gleichartigen Atomen, nämlich zwischen zwei Kohlenstoffatomen, hervorgerufen wird.

Die bedeutende Herabminderung, welche die specifische Zähigkeit bei dem Uebergange vom Alkohol zum Aldehyd oder Keton erfährt, ist, ausgedrückt in Procenten der Zähigkeit des Alkohols, in allen untersuchten Fällen bei derselben Temperatur nahezu gleich, mag man dabei die Zahlen für gleiche Volumina oder jene für äquivalente Mengen zu Grunde legen. Sie beträgt für gleiche Volumina bei 10^0 im Mittel 0,843 der Zähigkeit

des Alkohols, bei 30° — 0,815, bei 50° — 0,754. Für äquivalente Mengen bei 10° im Mittel 0,859, bei 30° — 0,820, bei 50° — 0,760.

Im Allgemeinen ist in homologen Reihen die Zunahme der Zähigkeit der Zunahme des Moleculargewichtes proportional. Der Zuwachscoëfficient $Q = \frac{\triangle Z}{\triangle m}$ (wobei m das Moleculargewicht ist) ist aber vom Bau der Molecüle abhängig und nur dann constant, wenn die Glieder der homologen Reihe, als binäre Verbindungen betrachtet, ein constantes und nur ein veränderliches Glied enthalten.

Gartenmeister[1]) hat in neuester Zeit die Zähigkeit einer grossen Anzahl von Flüssigkeiten (Kohlenstoffverbindungen) nach der Poiseuille'schen Methode bestimmt und die Berechnung der Zähigkeitswerthe nach der von Finkener berichtigten Hagenbach'schen Formel

$$z = \frac{r^4 \pi p}{8 l v} - \frac{v s}{8 \pi g l}$$

vorgenommen.

In dieser Formel bedeutet r den Radius des Rohres, l seine Länge, v das Volumen der ausfliessenden Flüssigkeit, p den Druck, gemessen in Wasser von 4°, s das specifische Gewicht.

Die Bestimmungen erstrecken sich mit wenigen Ausnahmen auf die Temperatur von 20°. Seinen Schlussfolgerungen hat Gartenmeister nicht die absolute Reibungsconstante, sondern die Werthe von $\frac{z \,.\, 10^4}{m}$ und $\frac{z \,.\, 10^6}{m^2}$ zu Grunde gelegt. Die nachfolgende Tabelle enthält die gefundenen Resultate, wobei bemerkt werden mag, dass man aus den angegebenen Werthen für die absolute Reibungsconstante $= z$, die specifische Zähigkeit leicht nach der Formel

$$Z = \frac{100 z}{s \,.\, 0{,}182}$$

berechnen kann, wo s das specifische Gewicht und 0,182 die Zähigkeit des Wassers bei 0° (nach Poiseuille) bedeutet.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 524 bis 551 (1890).

Substanz	Formel	m	Specif. Gew. bei 20°		Absol. Reibungsconstante z für 20°	$\frac{z \cdot 10^4}{m}$	$\frac{z \cdot 10^6}{m^2}$
			Gartenmeister	frühere Beobacht.			
Kohlenwasserstoffe und deren Halogensubstitutionsproducte.							
Benzol	C_6H_6	78	0,8805	0,8799	0,654	8,6	11,1
Diallyl	C_6H_{10}	82	0,6929	0,6902	0,0280	3,4	4,2
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	85	1,2953	—	0,0439	5,2	6,1
Dipropyl	C_6H_{14}	86	0,6600	0,6588	0,0315	3,7	4,3
Aethylbenzol	C_8H_{10}	106	0,8677	0,8678	0,0686	6,5	6,1
Chloroform	$CHCl_3$	119,5	1,4823	1,487	0,0568	4,8	4,0
Propylbromid	C_3H_7Br	123	1,3515	1,350	0,0545	4,4	3,6
Methyljodid	CH_3J	142	2,277	2,264	0,0500	3,5	2,5
Kohlenstofftetrachlorid	CCl_4	154	1,5926	1,593	0,1019	6,6	4,3
Aethyljodid	C_2H_5J	156	1,936	1,935	0,0593	3,8	2,4
Propyljodid	C_3H_7J	170	1,747	1,743	0,0757	4,4	2,6
Alkohole.							
Methylalkohol	CH_4O	32	0,7943	0,7946	0,0623	19,5	61
Aethylalkohol	C_2H_6O	46	0,7901	0,7895	0,1225	26,7	58
Propylalkohol	C_3H_8O	60	0,8052	0,8037	0,2273	37,9	63
Isopropylalkohol	C_3H_8O	60	0,7854	0,7834	0,2479	41,3	69
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	74	0,8019	0,8020	0,4112	55,6	75
Propylenglycol	$C_3H_8O_2$	76	1,0436	1,042	4,566	601	791
Benzylalkohol	C_7H_8O	108	1,0419	1,043	0,569	52,7	49
Meta-Kresol	C_7H_8O	108	1,0332	1,0336	1,878	174	161
Heptylalkohol	$C_7H_{16}O$	116	0,8233	0,8205	0,715	61,6	53
Octylalkohol	$H_8H_{18}O$	130	0,8264	0,8241	0,912	70,2	54
Säuren.							
Ameisensäure	CH_2O_2	46	1,2187	1,2187	0,1839	40,0	87
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	1,0502	1,0514	0,1256	20,9	34,8
Propionsäure (aus Propylalkohol)	$C_3H_6O_2$	74	0,9929	0,9921	0,1128	15,2	20,5
Propionsäure (aus Cyanäthyl)	$C_3H_6O_2$	74	0,9916	0,9980	0,1125	—	—
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88	0,9580	0,9546	0,1634	18,6	21,1
Dimethylessigsäure	$C_4H_8O_2$	88	0,9482	0,9457	0,1332	15,1	17,2
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102	0,9386	0,9384	0,2279	22,3	21,9
Methyläthylessigsäure	$C_5H_{10}O_2$	102	0,9365	0,940	0,2096	20,5	20,1
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	116	0,9279	0,9282	0,3263	28,1	24,2
Diäthylessigsäure	$C_6H_{12}O_2$	116	0,9241	0,920	0,3221	27,8	24,0
Methylpropylessigsäure	$C_6H_{12}O_2$	116	0,9237	0,929	0,2923	25,2	21,7
Heptylsäure	$C_7H_{14}O_2$	130	0,9163	0,9152	0,4440	34,2	26,3
Aethylpropylessigsäure	$C_7H_{14}O_2$	130	0,9148	—	0,4643	35,7	27,5
Octylsäure	$C_8H_{16}O_2$	144	0,9115	0,9101	0,586	40,7	28,3
Dipropylessigsäure	$C_8H_{16}O_2$	144	0,9053	0,9049	0,779	54,1	37,6
Nonylsäure	$C_9H_{18}O_2$	158	0,9053	0,9049	0,848	53,7	34,0
Aether.							
Diäthyläther	$C_4H_{10}O$	74	0,7161	0,7166	0,0242	3,3	4,4
Methylpropyläther	$C_4H_{10}O$	74	0,7256	0,725	0,0256	3,5	4,7

Substanz	Formel	m	Specif. Gew. bei 20^0		Absol. Reibungs-constante z für 20^0	$\frac{z \cdot 10^4}{m}$	$\frac{z \cdot 10^6}{m^2}$
			Gartenmeister	frühere Beobacht.			
Dipropyläther	$C_6H_{14}O$	102	0,7478	0,744	0,0433	4,3	4,2
Diisopropyläther	$C_6H_{14}O$	102	0,7203	0,724	0,0329	3,2	3,2
Diacetyläther	$C_4H_6O_3$	102	—	1,073	0,0948	9,3	9,1
Phenol-Methyläther	C_7H_8O	108	0,9917	0,994	0,1110	10,3	9,5
Phenoläthyläther	$C_8H_{10}O$	122	0,9636	0,965	0,1286	10,5	8,6
o-Kresol-Methyläther	$C_8H_{10}O$	122	0,9781	0,979	0,1343	11,0	9,0
Diisobutyläther	$C_8H_{18}O$	130	0,7431	—	0,0763	5,9	4,5
Phenol-Propyläther	$C_9H_{12}O$	136	0,9457	0,947	0,1604	11,8	8,7
o-Kresol-Aethyläther	$C_9H_{12}O$	136	0,9500	0,950	0,1474	10,8	8,0
p-Kresol-Aethyläther	$C_9H_{12}O$	136	0,9475	0,950	0,1492	11,0	8,1
o-Kresol-Propyläther	$C_{10}H_{14}O$	150	0,9353	0,935	0,2034	13,6	9,0
Thymol-Methyläther	$C_{11}H_{16}O$	164	0,9369	0,937	0,2336	14,2	8,7
Thymol-Aethyläther	$C_{12}H_{18}O$	178	0,9178	0,917	0,2566	14,4	8,1
Thymol-Propyläther	$C_{13}H_{20}O$	192	0,9122	0,912	0,3596	18,9	8,7
Ketone.							
Dimethylketon	C_3H_6O	58	0,7997	0,7905	0,0334	5,8	9,9
Methyläthylketon	C_4H_8O	72	0,8158	0,805	0,0449	6,2	8,6
Diäthylketon	$C_5H_{10}O$	86	0,8141	0,816	0,0478	5,6	6,5
Methylpropylketon	$C_5H_{10}O$	86	0,8081	0,808	0,0509	5,9	6,9
Dimethylaceton	$C_5H_{10}O$	86	0,8055	0,805	0,0490	5,7	6,6
Methylbutylketon	$C_6H_{12}O$	100	0,8137	0,814	0,0638	6,4	6,4
Methyläthylaceton	$C_6H_{12}O$	100	0,8132	0,813	0,0592	5,9	5,9
Dipropylketon	$C_7H_{14}O$	114	0,8204	0,820	0,0751	6,5	5,7
Diäthylaceton	$C_7H_{14}O$	114	0,8186	0,816	0,0713	6,3	5,5
Methylpropylaceton	$C_7H_{14}O$	114	0,8658	—	0,0856	7,5	6,6
Aethylpropylaceton	$C_8H_{16}O$	130	0,8308	—	0,0865	6,6	5,1
Dipropylaceton	$C_9H_{18}O$	142	0,8749	—	0,1308	9,2	6,5
Ester.							
Ameisensaures Methyl	$C_2H_4O_2$	60	0,9715	0,974	0,0355	5,9	9,9
" Aethyl	$C_3H_6O_2$	74	—	0,921	0,0411	5,5	7,5
Essigsaures Methyl	$C_3H_6O_2$	74	0,9301	0,938	0,0391	5,3	7,1
Ameisens. Propyl	$C_4H_8O_2$	88	0,8913	0,904	0,0574	6,5	7,4
" Isopropyl	$C_4H_8O_2$	88	0,8686	0,866	0,0522	5,9	6,7
Essigs. Aethyl	$C_4H_8O_2$	88	0,8952	0,901	0,0460	5,2	5,9
Propions. Methyl	$C_4H_8O_2$	88	0,9131	0,917	0,0470	5,3	6,1
Ameisens. Butyl	$C_5H_{10}O_2$	102	0,8925	0,890	0,0704	6,9	6,8
" Isobutyl	$C_5H_{10}O_2$	102	0,8763	0,867	0,0680	6,7	6,6
Essigs. Propyl	$C_5H_{10}O_2$	102	0,8856	0,887	0,0608	6,0	5,9
" Isopropyl	$C_5H_{10}O_2$	102	0,8708	—	0,0536	5,2	5,1
Propions. Aethyl	$C_5H_{10}O_2$	102	0,8924	0,891	0,0548	5,4	5,3
Butters. Methyl	$C_5H_{10}O_2$	102	0,8976	0,879	0,0588	5,8	5,7
Isobutters. Methyl	$C_5H_{10}O_2$	102	0,8886	0,890	0,0527	5,2	5,1
Essigs. Isobutyl	$C_6H_{12}O_2$	116	0,8702	0,880	0,0718	6,2	5,3
Propions. Propyl	$C_6H_{12}O_2$	116	0,8816	0,882	0,0686	5,9	5,1
Butters. Aethyl	$C_6H_{12}O_2$	116	0,8787	0,879	0,0681	5,9	5,1
Isobutters. Aethyl	$C_6H_{12}O_2$	116	0,8662	0,870	0,0601	5,2	4,5
Valerians. Methyl	$C_6H_{12}O_2$	116	0,8887	0,890	0,0727	6,3	5,4
Methyläthylessigs. Methyl	$C_6H_{12}O_2$	116	0,8847	—	0,0660	5,7	4,9

Substanz	Formel	m	Specif. Gew. bei 20⁰ Gartenmeister	Specif. Gew. bei 20⁰ frühere Beobacht.	Absol. Reibungsconstante z für 20⁰	$\frac{z \cdot 10^4}{m}$	$\frac{z \cdot 10^6}{m^2}$
Butters. Propyl	$C_7H_{14}O_2$	130	0,8716	0,874	0,0847	6,5	5,0
Isobutters. Propyl	$C_7H_{14}O_2$	130	0,8640	0,866	0,0755	5,8	4,5
Valerians. Aethyl	$C_7H_{14}O_2$	130	0,8744	0,876	0,0857	6,6	5,1
Methyläthylessigs. Aethyl	$C_7H_{14}O_2$	130	0,8678	0,871	0,0738	5,7	4,4
Methylpropylessigs. Methyl	$C_7H_{14}O_2$	130	0,8765	—	0,0784	6,0	4,6
Diäthylessigs. Methyl	$C_7H_{14}O_2$	130	0,8797	—	0,0794	6,1	4,7
Methyläthylessigs. Propyl	$C_8H_{16}O_2$	144	0,8697	—	0,0861	6,0	4,2
Methylpropylessigs. Aethyl	$C_8H_{16}O_2$	144	0,8644	0,865	0,0895	6,2	4,3
Valerians. Propyl	$C_8H_{16}O_2$	144	0,8695	0,867	0,1073	7,5	5,1
Diäthylessigs. Aethyl	$C_8H_{16}O_2$	144	0,8633	0,866	0,0858	6,0	4,1
Aethylpropylessigs. Methyl	$C_8H_{16}O_2$	144	0,8750	—	0,0939	6,5	4,5
Benzoës. Methyl	$C_8H_8O_2$	136	1,0888	1,086	0,2099	15,4	11,3
Benzoës. Aethyl	$C_9H_{10}O_2$	150	1,0478	1,047	0,2285	15,2	10,1
Methylpropylessigs. Propyl	$C_9H_{18}O_2$	158	0,8669	—	0,1167	7,4	4,6
Diäthylessigs. Propyl	$C_9H_{18}O_2$	158	0,8688	—	0,1208	7,6	4,8
Aethylpropylessigs. Aethyl	$C_9H_{18}O_2$	158	0,8572	—	0,1028	6,5	4,1
Dipropylessigs. Methyl	$C_9H_{18}O_2$	158	0,8710	—	0,1230	7,8	4,9
Phenylpropions. Methyl	$C_{10}H_{12}O_2$	164	1,0436	1,043	0,3249	19,8	12,1
Aethylpropylessigs. Propyl	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0,8695	—	0,1489	8,7	5,0
Dipropylessigs. Aethyl	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0,8659	—	0,1454	8,5	4,9
Phenylpropions. Aethyl	$C_{11}H_{14}O_2$	178	1,0162	1,016	0,3375	18,9	10,7
Dipropylessigs. Propyl	$C_{11}H_{22}O_2$	186	0,8644	—	0,1827	9,8	5,3
Phenylpropions. Propyl	$C_{12}H_{16}O_2$	192	0,9984	0,997	0,4014	20,9	10,9

Substanz	Formel	m	Specif. Gew. bei 20⁰	Absol. Reibungsconstante z für 20⁰	$\frac{z \cdot 10^4}{m}$	$\frac{z \cdot 10^6}{m^2}$
Acetessigester						
Acetessigs. Methyl	$C_5H_8O_3$	116	1,0724	0,1704	14,7	12,7
Methylacetessigs. Methyl	$C_6H_{10}O_3$	130	1,0229	0,1603	12,3	9,5
Acetessigs. Aethyl	$C_6H_{10}O_3$	130	1,0242	0,1716	13,2	10,1
Aethylacetessigs. Methyl	$C_7H_{12}O_3$	144	1,0070	0,1943	13,5	9,4
Dimethylacetessigs. Methyl	$C_7H_{12}O_3$	144	1,0070	0,2075	14,4	10,0
Methylacetessigs. Aethyl	$C_7H_{12}O_3$	144	0,9898	0,1680	11,5	8,0
Propylacetessigs. Methyl	$C_8H_{14}O_3$	158	0,9838	0,2343	14,8	9,4
Methyläthylacetessigs. Methyl	$C_8H_{14}O_3$	158	0,9939	0,2496	15,8	10,0
Aethylacetessigs. Aethyl	$C_8H_{14}O_3$	158	0,9745	0,1953	12,3	7,8
Dimethylacetessigs. Aethyl	$C_8H_{14}O_3$	158	0,9771	0,1923	12,2	7,7

Substanz	Formel	m	Specif. Gew. bei 20⁰	Absol. Reibungs-constante z für 20⁰	$\frac{z \cdot 10^4}{m}$	$\frac{z \cdot 10^6}{m^2}$
Diäthylacetessigs. Methyl . .	$C_9H_{16}O_3$	172	0,9893	0,4115	23,9	13,9
Methylpropylacetessigs. Methyl	$C_9H_{16}O_3$	172	0,9796	0,2881	16,7	9,8
Propylacetessigs. Aethyl . . .	$C_9H_{16}O_3$	172	0,9610	0,2268	13,2	7,7
Methyläthylacetessigs. Aethyl	$C_9H_{16}O_3$	172	0,9722	0,2361	12,7	7,9
Aethylpropylacetessigs. Methyl	$C_{10}H_{18}O_3$	186	0,9780	0,4876	26,2	14,1
Diäthylacetessigs. Aethyl . . .	$C_{10}H_{18}O_3$	186	0,9674	0,3506	18,8	10,1
Methylpropylacetessigs. Aethyl	$C_{10}H_{18}O_3$	186	0,9580	0,2724	14,6	7,9
Dipropylacetessigs. Methyl . .	$C_{11}H_{20}O_3$	200	0,9617	0,6490	32,4	16,2
Aethylpropylacetessigs. Aethyl	$C_{11}H_{20}O_3$	200	0,9570	0,3867	19,3	9,7
Dipropylacetessigs. Aethyl . .	$C_{12}H_{22}O_3$	214	0,9447	0,4835	22,6	10,6

Přibram und Handl[1]) haben nachgewiesen, dass die durch die Anwendung der Formel von Finkener von Gartenmeister angestrebte Verbesserung der berechneten Zähigkeitswerthe nicht sehr erheblich ist, und dass die bei einigen wenigen Stoffen auftretenden Unterschiede zwischen den corrigirten und uncorrigirten Zähigkeiten vollständig verschwinden, wenn man die Quotienten von $\frac{z \cdot 10^4}{m}$ und $\frac{z \cdot 10^6}{m^2}$ bildet, welche Gartenmeister seinen Betrachtungen eigentlich zu Grunde legt.

Die von Přibram und Handl aufgestellten Sätze werden, wie diese Forscher dargethan haben, durch Gartenmeister's neue Beobachtungen wenig tangirt.

Der Satz: „Innerhalb der bei der Beobachtung innegehaltenen Temperaturgrenzen ist die Zähigkeit solcher Verbindungen, in welchen Cl, Br, J gegen einander ausgetauscht sind, proportional dem Moleculargewicht“ bildet nach zwei Seiten hin eine Erweiterung der von Pribram und Handl aufgestellten Regel.

Während nämlich diese nur die Aenderungen der Zähigkeit den Aenderungen des Moleculargewichtes proportional setzen, findet Gartenmeister die Zähigkeit dem Moleculargewichte selbst proportional; ferner wäre nach Gartenmeister diese Proportionalität für alle Temperaturen gültig, während die Regel von Přibram und Handl sich nur auf 50⁰ bezieht.

Der zweite Satz Gartenmeister's: „In homologen Reihen ist die Zähigkeit proportional dem Quadrate des Moleculargewichtes“ scheint allerdings durch die von ihm berechneten Werthe von z erwiesen zu sein, er widerspricht aber, wie Přibram und Handl nachgewiesen haben, direct dem ersten, von Gartenmeister aufgestellten Gesetze und muss daher die Uebereinstimmung der Zahlenwerthe in den wenigen, vorliegenden Beispielen als eine rein zufällige aufgefasst werden.

Bemerkenswerth ist die Thatsache, welche sich aus dem von Gartenmeister erweiterten Materiale ergiebt, dass die Methylester durchweg grössere Zähigkeit haben, als die ihnen isomeren Aethylester. Hervor-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 529.

zuheben ist ferner, dass der Eintritt von OH den Werth von $\frac{z}{m^2}$ stark erhöht.

Bei den Aethern zeigt sich, dass diejenigen, welche ein Radical mit ringförmiger Bindung der Kohlenstoffatome enthalten, für den Quotienten $\frac{z}{m^2}$ erheblich höhere Zahlen ergeben, als die zwei Radicale der Fettreihe enthaltenden Aether.

Dieselbe Erscheinung trifft auch bei anderen Gruppen zu. Bezüglich dieser und anderer von Gartenmeister für einzelne Gruppen angeführter Regelmässigkeiten muss jedoch bemerkt werden, dass dieselben zunächst nur für die Temperatur 20^0 nachgewiesen wurden.

Brühl[1]) hat gelegentlich seiner Studien über das Lichtbrechungsvermögen flüssiger organischer Substanzen, auf den Parallelismus zwischen Durchflusszeit, Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex aufmerksam gemacht. Indem er die Resultate seiner Untersuchungen mit den von Přibram und Handl für die Zähigkeit gewonnenen Werthen vergleicht, gelangt er zu dem Schlusse, dass von isomeren Körpern eine gleiche Anzahl von Molecülen zum Durchfliessen durch Capillarröhren um so mehr Zeit braucht, je höher Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex der Verbindung sind. „Es stehe somit die specifische Zähigkeit organischer, flüssiger Substanzen zu deren chemischer Constitution in derselben Beziehung, wie ihre übrigen physikalischen Constanten.“

Dieser Ausspruch ist zwar im Grossen und Ganzen zutreffend, erfährt aber, wie Versuche von Gartenmeister[2]) ergaben, doch auch vielfache Einschränkungen.

Eine directe Beziehung zwischen Durchflusszeit und Dichte ist in neuester Zeit von A. Colson[3]) aufgefunden und in Form eines Gesetzes ausgesprochen worden.

Colson hat die Durchflusszeit einer Anzahl von homogenen Flüssigkeiten beim Siedepunkte bestimmt und findet, dass die Durchflusszeit proportional sei der Quadratwurzel aus der Dichte. Indess weichen die für die Constante $\frac{t}{\sqrt{d}}$ bei den einzelnen Substanzen gefundenen Werthe recht erheblich von einander ab. So findet Colson bei der Beobachtung in einem Apparate:

für Wasser	108
„ Aether	101
„ Bromäthyl	101
„ Jodäthyl	101

In einem anderen Apparate:

Wasser	178
Aether	175,7
Aldehyd	175
Acetylchlorid	175,3
Pentan	176

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. **13**, 1530 (1880). — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 537 (1890). — [3]) Compt. rend. **113**, 740 (1891).

Schwefelkohlenstoff	177,5
Aceton	183
Chloroform	195
Allylalkohol	200
Tetrachlormethan	244

Noch möge einiger Versuche gedacht werden, welche Lothar Meyer und O. Schuhmann[1]) über die Transspiration von Dämpfen angestellt haben. Die Untersuchung bezieht sich auf eine Reihe organischer homologer Verbindungen, nämlich die sechs ersten Glieder der Fettsäurereihe von der Ameisensäure bis zur Valeriansäure, darunter die zwei isomeren Buttersäuren, sowie 28 der diesen Säuren sowie unter sich isomeren Ester, welche aus deren Combination mit den fünf ersten primären Alkoholen, vom Methylalkohol bis zum Amylalkohol, hervorgehen.

Die erhaltenen Zahlen zeigen das bemerkenswerthe Verhältniss, dass die bei den Siedepunkten unter dem gleichen Drucke von 76 cm bestimmten Reibungscoëfficienten der gleichen Reihe homologer Ester nur wenig von einander abweichen. Es transpirirt also bei allen Estern bei ihren Siedepunkten unter gleichem Druck nahezu das gleiche Volumen Dampf, welches aber, da die Temperatur verschieden ist, nicht die gleiche Zahl von Molecülen enthält.

Die Unterschiede der Reibungsconstanten sind zu gering und theils auch zu unregelmässig, um einen sicheren Schluss auf die Abhängigkeit derselben von der Zusammensetzung zu gestatten.

Doch zeigen die Ester der Essig-, Propion- und Isobuttersäuren fast durchweg eine geringere Reibung, als die entsprechenden der Ameisensäure, der normalen Buttersäure und der Valeriansäure.

Der Einfluss der Alkoholradicale ist weniger deutlich zu erkennen. Unter den isomeren Estern der Ameisensäure, Essigsäure, isomeren Butter- und Propionsäure hat stets der mit dem grösseren Alkoholradical die grössere Reibung. Die Ester der normalen Buttersäure und der Valeriansäure haben jedoch bei gleichem Kohlenstoffgehalte unter sich gleiche Reibung.

Steudel[2]), welcher die Versuche von Lothar Meyer und O. Schuhmann fortgesetzt hat, fand, dass die Werthe für die Reibungscoëfficienten η in jeder Reihe homologer Substanzen beinahe gleich oder doch nur sehr wenig verschieden sind.

Die Werthe für die primären Alkohole schwanken z. B. nur zwischen 0,000135 und 0,000145; für drei derselben, Aethyl-, Propyl- und beide Butylalkohole fallen sie so gut wie völlig zusammen. Die grössten Differenzen zeigt die Reihe der Jodide, nämlich 0,000245 für Jodmethyl und 0,000197 für Isopropyljodid.

Sieht man von den Verbindungen, welche nur ein C im Moleculargewichte enthalten und von einigen anderen Abweichungen ab, von denen bisher noch nicht festgestellt wurde, ob sie von Zufälligkeiten herrühren, so lassen sich ungefähr folgende Mittelwerthe aufstellen:

---

[1]) Wiedem. Ann. d. Phys. u. Chem. 7, 497 und 13, 1. — [2]) Wiedem. Ann. d. Phys. u. Chem. 16, 369 (1882).

Für Alkohole	$C_nH_{2n+2}O$	$\eta = 0{,}000142$
„ Chloride	$C_nH_{2n+1}Cl$	$\eta = 0{,}000150$
„ Ester	$C_nH_{2n}O_2$	$\eta = 0{,}000155$
„ Bromide	$C_nH_{2n+1}Br$	$\eta = 0{,}000182$
„ Jodide	$C_nH_{2n+1}J$	$\eta = 0{,}000210$

Der von Pribram und Handl bei Flüssigkeiten beobachtete Einfluss der Substitution von Halogenen (s. S. 493) zeigt sich auch bei Dämpfen, und Lothar Meyer[1]) bemerkt in dieser Beziehung, dass bei ungefähr gleichem Moleculargewicht Jod in seinen Verbindungen grössere Reibung erzeugt als das Brom, und dieses eine grössere als das Chlor, dessen Einfluss von dem des Hydroxyls und des Sauerstoffs in den Estern nur unerheblich abweicht.

---

[1]) Wiedem. Ann. d. Phys. u. Chem. **16**, 395 (1882).

Viertes Capitel.

Ueber die

Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten

und der

Zusammensetzung der chemischen Verbindungen.

Von

Dr. Willy Marckwald
in Berlin.

---

1. Während die Temperaturen, welche innerhalb der Grenzen des Quecksilberthermometers liegen, sehr leicht genau bestimmt werden können, ist die sichere Feststellung höherer Temperaturen nur mittelst complicirter Apparate und mühevoller Beobachtungen zu erzielen, tiefere Temperaturen aber sind zwar mit dem Alkoholthermometer leicht zu messen, dagegen sind sie schwierig zu erzeugen. Es ist dies die äussere Ursache, weshalb die Schmelztemperaturen der innerhalb der Thermometergrenze schmelzenden Körper meist sehr genau bekannt sind, über diejenigen der höher oder niedriger schmelzenden Stoffe dagegen sich nur vereinzelte und häufig unzuverlässige Angaben vorfinden. Der ersteren Classe gehören vorwiegend die organischen Verbindungen an. Daher steht dem Versuche, die Beziehungen, welche zwischen den Schmelzpunkten und der Zusammensetzung dieser Körper bestehen, zu erforschen, Mangel an Beobachtungsmaterial sicherlich nicht im Wege. Die Schmelzpunkte der anorganischen Verbindungen, insbesondere der Metallverbindungen, liegen meist oberhalb der Thermometergrenze und sind deshalb weder genau, noch vollständig genug bestimmt, um ein eingehendes Studium der unter ihnen obwaltenden Gesetzmässigkeiten zu ermöglichen. Gleichwohl hat Carnelley[1]), der einzige Forscher, welcher bisher diesen Gegenstand eindringlich zu verfolgen unternommen hat, auch zwischen den Schmelzpunkten der chemischen Elemente, sowie einiger einfacher Verbindungen derselben gesetzmässige Beziehungen feststellen können.

Das reiche Beobachtungsmaterial, welches für die organischen Verbindungen vorliegt, ist bisher noch sehr wenig benutzt worden, um in systematischer Weise die hier obwaltenden Regelmässigkeiten zu ergründen. Abgesehen von gelegentlichen, auf Einzelfälle beschränkten Hinweisen, welche sich im Folgenden an den passenden Stellen citirt finden, liegt auch hier nur eine grössere Untersuchung von Carnelley[2]) und eine kleinere von Hjelt[3]) vor. Die in diesem Capitel gegebene Darstellung der Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten und der Zusammensetzung organischer Verbindungen beruht daher zum grössten Theil auf den Ergebnissen eigener Studien des Verfassers, welche bisher nicht veröffentlicht worden sind.

2. Dass die Schmelzbarkeit der Elemente, ebenso wie viele andere physikalische Eigenschaften, eine periodische Function der Atomgewichte darstellt, ist bereits an anderer Stelle[4]) dargelegt worden. Aus der da-

---

[1]) Phil. Mag. [5] **8**, 315; **18**, 1. Journ. chem. soc. **33**, 273. — [2]) Phil. Mag. [5] **13**, 116. — [3]) Finska Vet.-Soc. Förhandlingar **26**, 1. — [4]) Dieses Lehrbuch I, 2, §. 218.

selbst gegebenen Tabelle der Schmelzpunkte der Elemente ist ersichtlich, dass die Schmelzbarkeit der einer Periode angehörenden Elemente nach der Mitte einer jeden Periode zu abnimmt, um nach dem Ende hin wieder anzusteigen. Die Schmelzpunkte der Elemente derselben Gruppe steigen im Allgemeinen mit wachsendem Atomgewicht. Nur die Alkalimetalle, die Metalle der Zinkgruppe und zum Theil die alkalischen Erden weisen mit wachsendem Atomgewicht sinkende Schmelztemperaturen auf. Die in der Einleitung zum zweiten Bande dieses Lehrbuches (S. 119) mitgetheilte Curve der Atomvolumina der Elemente lässt den periodischen Wechsel in der Schmelzbarkeit ebenfalls deutlich hervortreten. Hier befinden sich alle leicht schmelzbaren Elemente an den aufsteigenden Theilen und in den Maximis der Curve, alle schwer schmelzbaren an den absteigenden Theilen und in den Minimis.

3. Aehnliche Gesetzmässigkeiten, wie für die Schmelzbarkeit der Elemente, scheinen auch für die einfach zusammengesetzten Verbindungen zu gelten. Carnelley hat dies besonders für die Halogenverbindungen der Elemente nachzuweisen gesucht. Die von ihm aufgestellten Regeln ins Einzelne zu verfolgen, bietet schon deswegen kein Interesse, weil Carnelley seinen Speculationen Werthe für die Schmelztemperaturen der in Betracht gezogenen Verbindungen zu Grunde legt, welche er zum grossen Theil nach einem höchst unzuverlässigen, pyrometrischen Verfahren bestimmt oder auch nur schätzungsweise berechnet hat. Die neuerdings von W. Meyer, W. Riddle und Th. Lamb[1]) ausgeführten Schmelzpunktsbestimmungen bei Glühhitze liefern den Beweis für die Ungenauigkeit der Carnelley'schen Werthe.

Im Grossen und Ganzen gilt die Regel, dass die Schmelzpunkte der Halogenverbindungen der einer Periode angehörenden Elemente vom Alkalimetall bis zum Halogen fortgesetzt sinken. Tabelle I. verzeichnet die Schmelzpunkte der Chloride, Bromide und Jodide der Elemente der zweiten Periode.

Tabelle I.

	Chlorid	Bromid	Jodid
Natrium	851°	727°	650°
Magnesium	708°	698°	623°
Aluminium	190°	93°	125°
Silicium	—	— 14°	120°
Phosphor	— 111,8°	—	55°
Schwefel	—	—	—
Chlor	— 102°	—	25°

Die Halogenverbindungen der gleichen Gruppen angehörenden Elemente zeigen im Allgemeinen mit wachsendem Atomgewicht steigende Schmelzpunkte. Zur Erläuterung mögen die in Tabelle II. verzeichneten Verbindungen der alkalischen Erden und diejenigen der Stickstoffgruppe dienen. Indessen fügen sich die in Tabelle III. aufgeführten Verbindungen der Alkalimetalle dieser Regel nicht ein.

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3129.

Tabelle II.

	Chlorid	Bromid	Jodid
Beryllium	601°	601°	498°
Magnesium	708°	698°	623°
Calcium	719°	676°	631°
Strontium	825°	630°	507°
Baryum	908°	812°	—
Stickstoff	—	—	—
Phosphor	— 111,8°	—	55°
Arsen	— 18°	22°	146°
Antimon	73°	93°	167°
Wismuth	228°	200°	439°

Tabelle III.

	Chlorid	Bromid	Jodid
Lithium	558°	547°	446°
Natrium	851°	727°	650°
Kalium	766°	715°	623°
Rubidium	710°	783°	642°
Cäsium	631°	—	—

Aus den angeführten Beispielen ist endlich zu entnehmen, dass in den beiden ersten Elementengruppen, also bei den Alkalien und den alkalischen Erden, die Schmelzbarkeit vom Chlorid bis zum Jodid zunimmt, bei den anderen Gruppen hingegen in der Regel steigt.

4. Die Beziehungen, welche zwischen den Schmelzpunkten und der Zusammensetzung der organischen Verbindungen bestehen, haben sich nach zwei Richtungen hin verfolgen lassen. Durch Vergleichung der Schmelzpunkte isomerer Verbindungen erfährt man den Einfluss, den die Art der Atomverkettung in den Molecülen auf die Schmelzbarkeit der Körper ausübt. Die Schmelzpunktsdifferenz, welche bestimmten Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung entspricht, lässt den Einfluss gewisser Atome oder Radicale auf die Schmelzbarkeit erkennen.

Für die Schmelzbarkeit isomerer Verbindungen gilt allgemein und mit sehr wenigen Ausnahmen die Regel, dass von zwei isomeren Verbindungen diejenige höher schmilzt, deren Molecül die symmetrischere Structur besitzt. Vergleicht man z. B. die Schmelzpunkte zweier Verbindungen, welche den allgemeinen Typen $R . CH_2 . CH_2 . R_1$ und $CH_3 — CH . RR_1$ angehören, so findet man, dass das Aethylenderivat stets höher schmilzt, als das Aethylidenderivat (Tabelle IV.).

Tabelle IV.

	Schmp.	Schmp.	
$Cl.CH_2.CH_2.Cl$	-36^0	$-101{,}5^0$	$CH_3.CHCl_2$
$Br.CH_2.CH_2.Br$	9^0	fl.	$CH_3.CHBr_2$
$J.CH_2.CH_2.J$	73^0	fl.	$CH_3.CHJ_2$
$Br.CH_2.CH_2.J$	28^0	fl.	$CH_3.CHBrJ$
$CN.CH_2.CH_2.CN$	$54{,}5^0$	$26{,}2^0$	$CH_3.CH(CN)_2$
$(CO_2H).CH_2.CH_2.(CO_2H)$ . . .	180^0	129^0	$CH_3.CH(CO_2H)_2$
$(CO_2CH_3).CH_2.CH_2.(CO_2CH_3)$.	20^0	fl.	$CH_3.CH(CO_2CH_3)_2$
$Cl.CH_2.CH_2.(CO_2H)$	58^0	fl.	$CH_3.CHCl(CO_2H)$
$Br.CH_2.CH_2.(CO_2H)$	$61{,}5^0$	fl.	$CH_3.CHBr(CO_2H)$
$J.CH_2.CH_2.(CO_2H)$	82^0	fl.	$CH_3.CHJ(CO_2H)$
$C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$	52^0	fl. bei gew. Temperatur	$CH_3.CH(C_6H_5)_2$
$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$	47^0	fl.	$CH_3.CH(C_6H_5)CO_2H$
$C_6H_5.CH_2.CH_2.CONH_2$	105^0	91^0	$CH_3.CH(C_6H_5)CONH_2$

Tabelle V.

	Schmelzp.		Schmelzp.
$CHBr:CHJ$	8^0 }	$C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_5$	235^0 }
$CH_2:CBrJ$	fl. }	$NH_2.CO.N(C_6H_5)_2$ . .	189^0 }
$CHCl:CHCO_2H$	$84{,}5^0$ }	$C_6H_5NH.NHC_6H_5$ . . .	131^0 }
$CH_2:CClCO_2H$	65^0 }	$(C_6H_5)_2N.NH_2$	fl. }
$C_6H_5CH:CHC_6H_5$ . . .	124^0 }	$C_6H_5.CH_2.C_6H_5$	$26{,}5^0$ }
$(C_6H_5)_2C:CH_2$	40^0 }	*$\overset{(1)}{C_6H_5}.\overset{(4)}{C_6H_4}.CH_3$ . . .	-2^0 }
$C_6H_5CH:CHCO_2H$ . . .	133^0 }	$\overset{4}{NO_2}.C_6H_4.\overset{1}{NH}.C_6H_4.\overset{4}{NO_2}$	216^0 }
$(C_6H_5)(CO_2H)C:CH_2$ . .	$106{,}5^0$ }	$\overset{2}{NO_2}.C_6H_4.\overset{1}{NH}.C_6H_4.\overset{4}{NO_2}$	$211{,}5^0$ }
$CH_2Br.CHBr.CH_2Br$.	$16-17^0$ }	$C_6H_5.\overset{1}{NH}.C_6H_4.\overset{2,4}{(NO_2)_2}$.	$156-157^0$ }
$CH_3.CBr_2.CH_2Br$ . . .	fl. }	$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{CH}{>}C_6H_4$ . . .	213^0 }
$CH_3.CHBr.CHBr_2$ . .	fl. }	$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{}{>}C_6H_4$.	99^0 }
$CH_2Br.CBr_2.CH_2Br$ . .	195^0 }	$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}C_6H_4$ . . .	285^0 }
$CH_2Br.CHBr.CHBr_2$.	69^0 }	$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-CO}{}{>}C_6H_4$.	205^0 }
$CH_3.CBr_2.CHBr_2$ . . .	fl. }	$N{\lessdot}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{CH-CH}{\gtrdot}C.CO_2H$	299^0 }
$CO_2H.CH_2.CH(OH).CH_2.CO_2H$	135^0 }	$N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{CH-C.CO_2H}{>}CH$	225^0 }
$CO_2H.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$	$72-73^0$ }	$HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{CH-C.CO_2H}{>}N$	136^0 }
$CO_2H.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$	$85-86^0$ }		
$CO_2H.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$	$77-78^0$ }		
$CH_2Cl.CO.CH_2Cl$ . . .	45^0 }		
$CH_3.CO.CHCl_2$	fl. }		
$CH_3.C:(NOH)CH_3$ . . .	$59-60^0$ }		
$CH_3.CH_2.CH:(NOH)$.	fl. }		
$C_2H_5.NH.CONH.C_2H_5$	$112{,}5^0$ }		
$NH_2.CO.N(C_2H_5)_2$ . . .	70^0 }		

* Die übergeschriebenen Zahlen geben die Stellung der Substituenten in den Benzolderivaten an.

Die Tabelle V. enthält isomere Verbindungen der mannigfachsten Gattungen mit ihren Schmelzpunkten verzeichnet. In jedem Falle liegt der Schmelzpunkt derjenigen Verbindung am höchsten, welche am symmetrischsten constituirt ist.

5. Von besonderem Interesse ist es, diese Regel bei denjenigen isomeren Verbindungen der aromatischen Reihe zu verfolgen, welche sich nur durch die Stellung der Substituenten im Benzolringe unterscheiden. Von den drei, durch Eintritt zweier Substituenten in das Benzol entstehenden Isomeren haben offenbar die Paraverbindungen die symmetrischste Constitution und müssen demnach am höchsten schmelzen. In Tabelle VI. sind eine Anzahl solcher Verbindungen von den allgemeinen Formen $C_6H_4.X.Y$ verzeichnet; der grösseren Uebersichtlichkeit halber sind nur die Substituenten angegeben.

Tabelle VI.

Substituenten		1,4 Schmelzp.	1,3 Schmelzp.	1,2 Schmelzp.
Cl	Cl	53°	—18°	—1°
Br	Br	89°	—21°	—1°
OH	OH	169°	110°	104°
SH	SH	98°	27°	—
NO_2	NO_2	171°	90°	118°
NH_2	NH_2	140°	63°	102°
CH_3	CH_3	15°	fl.	fl.
CH_2Br	CH_2Br	143,5°	77°	95°
$CO_2C_2H_5$	$CO_2C_2H_5$	44°	0°	fl.
OCH_3	OCH_3	55°	fl.	15°
SO_2Cl	SO_2Cl	131°	63°	105°
CH_2NH_2	CH_2NH_2	99°	—	89°
Br	J	92°	fl.	fl.
Br	NO_2	126°	56°	41,5°
J	NO_2	171°	36°	49°
Cl	NH_2	70°	fl.	—14°
NH_2	NO_2	146°	110°	71°
Br	OH	64°	32°	fl.
NO_2	OH	114°	96°	45°
NO_2	OCH_3	51°	38°	9°
OH	OCH_3	53°	fl.	fl.
J	CH_3	35°	fl.	fl.
NH_2	CH_3	45°	fl.	fl.
OH	CH_3	36°	3,5°	30°
Cl	CO_2H	234°	152°	137°
NH_2	CO_2H	187°	174°	144°
OH	CO_2H	210°	200°	156°
OC_2H_5	CO_2H	195°	37°	20°
CH_3	CO_2H	176°	106°	102°
NO_2	CHO	106°	58°	44°
NH_2	CN	110°	53°	103°
Br	SO_2Cl	75°	fl.	51°
CH_3	SO_2Cl	69°	fl.	fl.
Br	C_6H_5	89°	—	fl.
NO_2	C_6H_5	113°	—	37°
Cl	$NH.COCH_3$	172,5°	72,5°	88°

Substituenten		1,4 Schmelzp.	1,3 Schmelzp.	1,2 Schmelzp.
CH_3	N:CS	26°	fl.	fl.
NO_2	NHC_6H_5	133°	—	75°
Cl	$CONH_2$	170°	133°	139°
NO_2	COCl	75°	34°	fl. bei. gew. Temperatur
NO_2	$CH{=}CHCO_2H$	286°	197°	240°
OH	$CH(CH_3)_2$	61°	48°	16°
Br	$CH_2CH_2CO_2H$	253°	75°	99°
NO_2	CH_2CN	116°	61°	84°
NO_2	$CONHC_6H_5$	204°	154°	—
CO_2H	$CH_2C_6H_5$	155°	108°	114°

Die in dieser Tabelle beigebrachten Beispiele sind aus den verschiedensten Verbindungsclassen ausgewählt worden. Mit welcher Strenge die Regel Gültigkeit hat, lässt sich daraus ermessen, dass beim Aussuchen dieser Beispiele nur ein einziger Fall bemerkt wurde, welcher eine Ausnahme darstellt. Von den drei Nitromandelsäuren schmilzt die Orthoverbindung am höchsten, nämlich bei 140°, während die Paraverbindung bei 126°, die Metaverbindung bei 120° schmilzt. Eine generelle Ausnahme aber bilden die Sulfamide [1]), bei welchen, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, die Orthoverbindungen den höchsten Schmelzpunkt zeigen.

Tabelle VII.

	1,4 Schmelzpunkt	1,3 Schmelzpunkt	1,2 Schmelzpunkt
$C_6H_4 . Cl . SO_2NH_2$	143°	148°	188°
$C_6H_4 . Br . SO_2NH_2$	166°	154°	186°
$C_6H_4 . NO_2 . SO_2NH_2$	131°	161°	186°
$C_6H_4 . CH_3 . SO_2NH_2$	137°	107°	153,5°
$C_6H_4 . CH_3 . SO_2NHC_6H_5$	103°	72°	136°

Die höher alkylirten Sulfamide und die Amide der Benzoldisulfosäuren folgen dagegen der allgemeinen Regel.

Tabelle VIII.

	1,4 Schmelzpunkt	1,3 Schmelzpunkt	1,2 Schmelzpunkt
$CH_3CH_2 . C_6H_4 . SO_2NH_2$	109°	86°	99°
$CH_3(CH_2)_2 . C_6H_4 . SO_2NH_2$	110°	—	105°
$(CH_3)_2CH . C_6H_4 . SO_2NH_2$	108°	—	97°
$C_6H_4(SO_2NH_2)_2$	288°	229°	233°

Die geringere Schmelzbarkeit der Parasubstitutionsproducte des Benzols gegenüber den Meta- und Orthoderivaten ist lediglich in der symme-

[1]) Vergl. Lenz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 582. Laar, daselbst **14**, 1930.

trischeren Structur der ersteren begründet und beruht nicht auf einer eigenthümlichen Wirkung der Parastellung. Das ergiebt sich aus einer Betrachtung der mehrfach substituirten Benzolverbindungen. Obwohl bei diesen viel verwickeltere Verhältnisse obwalten, so lässt sich doch auch bei ihnen der Einfluss der Symmetrie auf die Schmelzbarkeit isomerer Verbindungen nachweisen. Um zunächst die einfachsten Fälle ins Auge zu fassen, wollen wir diejenigen Isomeren betrachten, welche durch Eintritt von drei oder vier gleichen Atomen oder Radicalen in dem aromatischen Kern entstehen. Sind drei gleiche Substituenten vorhanden, so sind drei Isomeriefälle möglich, je nachdem die Substitution in den Stellungen 1, 3, 5 bezw. 1, 2, 3 oder 1, 2, 4 erfolgt. Von diesen Isomeren hat augenscheinlich dasjenige, in welchem die Substituenten die Stellung 1, 3, 5 einnehmen, die symmetrischste Molecularstructur. Dem entsprechend hat dieses Substitutionsproduct unter den drei Isomeren, wie Tabelle IX. zeigt, stets den höchsten Schmelzpunkt. Da sich nun in diesen Verbindungen die Substituenten in Metastellung zu einander befinden, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass der relativ hohe Schmelzpunkt der Paraverbindungen bei bisubstituirten Benzolderivaten lediglich auf die symmetrischere Constitution der Molecüle dieser Verbindungen gegenüber den Isomeren zurückzuführen ist.

Tabelle IX.

	1, 3, 5 Schmelzpunkt	1, 2, 3 Schmelzpunkt	1, 2, 4 Schmelzpunkt
$C_6H_3Cl_3$	64°	54°	16°
$C_6H_3Br_3$	119°	87°	44°
$C_6H_3(OH)_3$	218°	115°	140,5°
$C_6H_3(OCH_3)_3$	52°	47°	fl.
$C_6H_3(OC_2H_5)_3$	43°	39°	34°
$C_6H_3(NO_2)_3$	122°	—	57,5°
$C_6H_3(CO_2H)_3$	über 300°	185°	216°

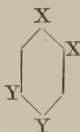
Beim Eintritt von vier gleichen Substituenten in den Benzolkern können ebenfalls drei isomere Körper entstehen, je nachdem die Substitution in den Stellungen 1, 2, 4, 5 bezw. 1, 2, 3, 4 oder 1, 2, 3, 5 erfolgt. Die erstgenannte Form ist hier offenbar die symmetrischste und zeigt demgemäss den höchsten Schmelzpunkt.

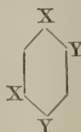
Tabelle X.

	1, 2, 4, 5 Schmelzpunkt	1, 2, 3, 4 Schmelzpunkt	1, 2, 3, 5 Schmelzpunkt
$C_6H_2Cl_4$	138°	46°	50°
$C_6H_2Br_4$	175°	138°	98,5°
$C_6H_2(CH_3)_4$	80°	—4°	fl.
$C_6H_2(OH)_4$	215°	106°	—
$C_6H_2(CO_2H)_4$	264°	237°	238°
$C_6H_2(CO_2CH_3)_4$	138°	104°—108°	—

Bei denjenigen aromatischen Verbindungen, welche durch den Eintritt mehrerer unter sich ganz oder zum Theil verschiedener Substituenten in den Benzolkern gebildet sind, ist die Zahl der möglichen Isomeriefälle erheblich grösser. Es sind daher nur wenige hierher gehörige Fälle aufzufinden, in denen sämmtliche theoretisch möglichen Isomeren bekannt geworden und ihre Schmelzpunkte demnach zu vergleichen sind. Enthalten diese Verbindungen mehr als zwei verschiedene Substituenten, so lässt sich der Einfluss der Symmetrie auf die Höhe des Schmelzpunktes wegen der Complicirtheit der Verhältnisse nicht mehr mit Sicherheit nachweisen, wohl aber bei solchen Benzolderivaten, welche nur zwei verschiedene Substituenten enthalten. Von den sechs isomeren Nitroxylolen, welche sämmtlich bekannt sind, schmilzt dasjenige am höchsten, welches die Substituenten in der 1-, 3-, 5-Stellung hat. Dibromnitrobenzole sind fünf bekannt. Auch hier schmilzt die 1-, 3-, 5-Verbindung am höchsten. Bei den Tetrasubstitutionsproducten sind zwei Fälle zu unterscheiden. Sind von den vier Substituenten drei unter einander gleich, so sind sechs Isomeriefälle möglich. Die grösste Symmetrie herrscht unzweifelhaft dann, wenn die Substituenten die Stellung 1, 2, 4, 5 einnehmen. Das Beispiel der Tribromtoluole, welche alle sechs bekannt sind, und der Bromtrimethylbenzole, von denen man vier kennt, bestätigt hier die Regel. Sind von den vier Substituenten je zwei Paar gleiche, so sind zehn Isomeriefälle möglich. Bezeichnet man die Substituenten mit X und Y, so sind die drei Fälle:





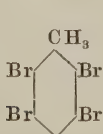


durch Symmetrie vor den übrigen ausgezeichnet. Dem entsprechend schmelzen z. B. von den sieben bekannten Dibromxylolen die drei, welche die Substituenten in den Stellungen 1, 2, 4, 5 enthalten, überwiegend höher als die übrigen.

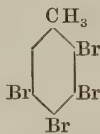
Die folgenden Beispiele von Penta- und Hexasubstitutionsproducten des Benzols bestätigen den Einfluss der Symmetrie auf die Schmelzbarkeit auch bei diesen complicirteren Verbindungen:

Tabelle XI.

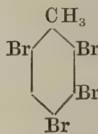
Tetrabromtoluole:



Schmelzpunkt 116°

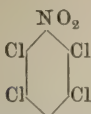


Schmelzpunkt 111°

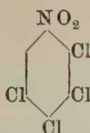


Schmelzpunkt 107°

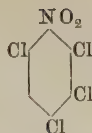
Tetrachlornitrobenzole:



Schmelzpunkt 99°

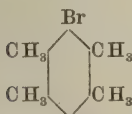


Schmelzpunkt 64,5°

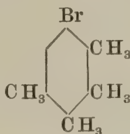


Schmelzpunkt 22°

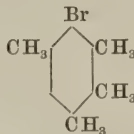
Bromtetramethylbenzole:



Schmelzpunkt 61°

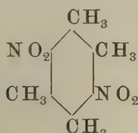


Schmelzpunkt 30°

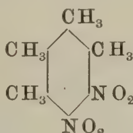


flüssig

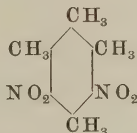
Dinitrotetramethylbenzole:



Schmelzpunkt 205°

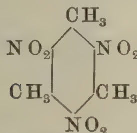


Schmelzpunkt 178°

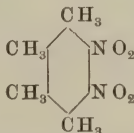


Schmelzpunkt 156°

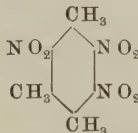
Trinitrotrimethylbenzole:



Schmelzpunkt 232°



Schmelzpunkt 209°



Schmelzpunkt 185°

6. Bei den isomeren Naphtalinderivaten macht sich der Einfluss der Symmetrie im molecularen Bau auf die Schmelzbarkeit gleichfalls geltend. Ein eigenartiges Gesetz aber waltet hier insofern ob, als der Eintritt eines Substituenten in die β-Stellung die Schmelzbarkeit in höherem Grade vermindert, als dies bei der Substitution der α-Stellung der Fall ist. Demgemäss schmelzen von den beiden isomeren Monosubstitutionsproducten des Naphtalins die α-Verbindungen stets niedriger, als die β-Verbindungen, wie die Tabelle XII. (a. f. S.) lehrt.

Von dieser Regel scheinen nur die beiden Acetnaphtalide eine Ausnahme zu bilden. Die α-Verbindung schmilzt bei 159°, die β-Verbindung bei 132°.

In Tabelle XIII. (a. f. S.) sind die Dichlor- und Dibromnaphtaline aufgeführt. Durch hervorragende Symmetrie sind hier diejenigen von den zehn Isomeren ausgezeichnet, welche die Substituenten in den Stellungen 1,5 und 2,6 enthalten: In der That schmelzen die 2,6-Verbindungen am höchsten von allen Isomeren und die 1,5-Verbindungen höher als alle diejenigen Isomeren, welche mindestens einen Substituenten in der

α-Stellung enthalten, dagegen niedriger als die 2,3- und 2,7-Verbindungen, welche beide Substituenten in β-Stellungen haben. Es folgen dann diejenigen Verbindungen, welche beide Substituenten in α-Stellung enthalten, und zum Schluss die ganz unsymmetrischen α, β-Verbindungen.

Tabelle XII.

	α Schmp.	β Schmp.		α Schmp.	β Schmp.
$C_{10}H_7Cl$	fl.	56°	$C_{10}H_7.OH$	94°	122°
$C_{10}H_7Br$	4°	59°	$C_{10}H_7.OCH_3$ . . .	fl.	70°
$C_{10}H_7J$.	fl.	54,5°	$C_{10}H_7.O.CO.CH_3$	46°	70°
$C_{10}H_7NO_2$	56°	79°	$C_{10}H_7.SH$	fl.	75°
$C_{10}H_7SO_2Cl$ . . .	66°	76°	$C_{10}H_7.CO_2H$ . . .	160°	182°
$C_{10}H_7SO_2NH_2$ . .	150°	212°	$C_{10}H_7.CO_2C_2H_5$.	fl.	35°
$C_{10}H_7.CH_3$. . . .	fl.	32,5°	$C_{10}H_7.COCl$ . . .	fl.	43°
$C_{10}H_7.NH_2$. . . .	50°	112°	$C_{10}H_7.CN$	33,5°	66,5°
$C_{10}H_7.N:CS$ . . .	58°	63°			

Tabelle XIII.

Stellung der Substituenten	Dichlor-naphtaline Schmp.	Dibrom-naphtaline Schmp.	Stellung der Substituenten	Dichlor-naphtaline Schmp.	Dibrom-naphtaline Schmp.
2,6	135°	158°	1,4	67°—68°	81°—82°
2,3	120°	—	1,7	62°	75°
2,7	114°	140,5°	1,3	61°	64°
1,5	107°	130°—131°	1,6	48°	61°
1,8	83°	109°	1,2	34°—35°	67°—68°

7. Die Regel, dass von zwei isomeren Verbindungen diejenige von höherer Symmetrie die geringere Schmelzbarkeit zeigt, gilt so allgemein, dass sich nur sehr wenige Ausnahmen unter der Fülle des Materials auffinden lassen. Ausser den bereits besprochenen sei noch der sehr bemerkenswerthe Fall der Dimethylharnstoffe hervorgehoben. Der symmetrische Dimethylharnstoff, $CO(NHCH_3)_2$, schmilzt bei 99,5° bis 102,5°, der unsymmetrische, $NH_2.CO.N(CH_3)_2$, bei 180°, also um 80° höher. Ferner aber werden gewisse Ausnahmen von der erörterten Regel durch eine andere Gesetzmässigkeit bedingt, welche mit dem Symmetriegesetz bisweilen collidirt. Vergleicht man nämlich die Schmelzpunkte solcher isomeren Verbindungen, welche sich nur durch die Art der Kohlenstoffverkettung unterscheiden, so ergiebt sich die Regel, dass die Schmelzbarkeit um so geringer ist, je verzweigter sich das Kohlenstoffskelet darstellt. Fast alle einfacher zusammengesetzten, aliphatischen Verbindungen bestätigen diese Regel, welche zuerst von Markownikoff[1]) an den isomeren Brenzweinsäuren erörtert worden ist.

[1]) Liebig's Annalen **182**, 340.

Tabelle XIV.

	Schmp.		Schmp.
Pentane:		α-Oxybuttersäuren:	
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ . . .	fl.	$CH_3CH_2CH(OH)CO_2H$.	43⁰—44⁰
$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$	fl.	$(CH_3)_2C(OH)CO_2H$ . . .	79⁰
$(CH_3)_4C$	—20⁰	Brenzweinsäuren:	
Butylalkohole:		$CO_2HCH_2CH_2CH_2CO_2H$	97,5⁰
$CH_3CH_2CH_2CH_2(OH)$ . . .	fl.	$CO_2HCH(CH_3)CH_2CO_2H$	112⁰
$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ . . .	fl.	$CH_3CH_2CH(CO_2H)_2$. . .	111,5⁰
$(CH_3)_2CHCH_2(OH)$	fl.	$(CH_3)_2C(CO_2H)_2$.	170⁰
$(CH_3)_3C(OH)$	25⁰	Propylharnstoffe:	
Heptylchloride:		$NH_2CONHCH_2CH_2CH_3$	57⁰
$CH_3(CH_2)_5CH_2Cl$	fl.	$NH_2CONHCH(CH_3)_2$ . .	103⁰
$CH_3(CH_2)_4CHClCH_3$ . . .	fl.	Dipropylharnstoffe:	
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CHClCH_3$	fl.	$CO(NHCH_2CH_2CH_3)_2$. .	105⁰
$(CH_3)(C_2H_5)CClCH(CH_3)_2$.	fl.	$CO[NHCH(CH_3)_2]_2$ . . .	192⁰
$(CH_3)_3C.CCl(CH_3)_2$	136⁰	Amylharnstoffe:	
Butylcyanide:		$NH_2CONHCH_2CH_2CH(CH_3)_2$	89⁰—91⁰
$CH_3(CH_2)_3(CN)$	fl.	$NH_2CONHCH_2C(CH_3)_3$.	145⁰
$(CH_3)_2CHCH_2(CN)$	fl.	$NH_2CONHC(CH_3)_2CH_2CH_3$	ca. 151⁰
$C_2H_5CH(CH_3)(CN)$	fl.	Butylthioharnstoffe:	
$(CH_3)_3C(CN)$	15⁰—16⁰	$NH_2CSNH(CH_2)_3CH_3$ . .	79⁰
Valeriansäuren:		$NH_2CSNHCH_2CH(CH_3)_2$	93,5⁰
$CH_3(CH_2)_3CO_2H$	fl.	$NH_2CSNHCH(CH_3)CH_2CH_3$	133⁰
$(CH_3)_2CHCH_2CO_2H$	fl.	$NH_2CSNHC(CH_3)_3$ . . .	165⁰
$CH_3C_3H_2CH(CH_3)CO_2H$ . .	fl.	Dibutylthioharnstoffe:	
$(CH_3)_3CCO_2H$.	35,4⁰	$CS[NHCH_2CH(CH_3)_2]_2$.	87⁰—88⁰
Valeriansäureamide:		$CS[NHCH(CH_3)CH_2CH_3]_2$	100⁰—101⁰
$CH_3(CH_2)_3CONH_2$	114⁰—116⁰	$CS[NHC(CH_3)_3]_2$	162⁰
$(CH_3)_2CHCH_2CONH_2$. . .	126⁰—128⁰		
$(CH_3)_3CCONH_2$	153⁰—154⁰		
α-Brombuttersäuren:			
$CH_3CH_2CHBrCO_2H$ . . .	fl.		
$(CH_3)_2CBrCO_2H$	48⁰		

Tabelle XV.

	Schmp.		Schmp.
$CH_3(CH_2)_2CONH_2$	115⁰	$(CH_3CH_2)_2CH_2CONH_2$.	105⁰
$(CH_3)_2CHCONH_2$	128⁰	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CONH_2$	120⁰
$CH_3(CH_2)_4CONH_2$	100⁰	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CONH_2$	124⁰
$CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CONH_2$	95⁰	$(CH_3)_2CHCH(CH_3)CONH_2$	129⁰

Als bemerkenswerthe Ausnahmen von der vorstehend erörterten Regel sind die Buttersäuren und Hexansäuren zu erwähnen. Die normale Buttersäure schmilzt bei —7,9⁰, die Isobuttersäure dagegen bei —47⁰. Von den Hexansäuren schmilzt, soweit sie bekannt sind, die

normale am höchsten, während die Regel das Gegentheil erwarten liesse. Dem gegenüber fügen sich die Amide der Buttersäuren und der Hexansäuren der Regel ein, wie Tabelle XV. (a. v. S.) zeigt.

8. Einfache Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten raumisomerer Verbindungen lassen sich bisher nur wenige nachweisen. Ein Vergleich der Schmelzbarkeit racemischer Verbindungen mit derjenigen ihrer activen Componenten zeigt, dass zwar in der Mehrzahl der Fälle die Racemverbindung den höheren Schmelzpunkt zeigt. Doch fehlt es nicht an Beispielen dafür, dass der Schmelzpunkt der Racemverbindung niedriger, als derjenige der activen oder ihm gleich ist. Freilich steht in diesen Fällen die Frage noch offen, ob es sich um wahre Racemverbindungen handelt und nicht vielmehr um Gemenge der activen Componenten. In Tabelle XVI. sind einige Beispiele für jede der drei Gattungen angeführt.

Tabelle XVI.

	Activ. Schmelzpunkt	Racem. Schmelzpunkt
Weinsäure	170°	203—204°
Weinsäuredimethyläther	45°	85°
Aepfelsäure	100°	130,5°
Galactonsäurelacton	90—92°	122—125°
Camphersäure	187°	202°
Mannonsäurephenylhydrazid	215°	230°
Limonentetrabromid	105°	124°
Fenchylphenylsulfoharnstoff	152,0°	169,5°
α-Pipecolinchlorhydrat	190°	205°
Brombernsteinsäure	172°	160,5°
Mannittribenzacetal	162,5°	132,5°
Mandelsäure	132,8°	118°
Carvonsemicarbazid	162,5°	155°
Fenchyl-α-isoxim	114,5°	98,5°
α-Piperolinaurochlorat	131,5°	118,5°
Phenylglucosazon	157—159°	
Galactonsäurephenylhydrazid	200—205°	
π-Monobromcampher	92,5°	
Limonen-α-nitrosochlorid	103—104°	

Die Schmelzpunkte der durch innere Compensation inactiven Verbindungen (Antiverbindungen) liegen in der Regel niedriger, wie diejenigen der isomeren Racemverbindungen (Paraverbindungen).

Tabelle XVII.

	Para.	Anti.
Weinsäure	205—206°	140—143°
Dimethylbernsteinsäure	194°	120°
Diäthylbernsteinsäure	192°	128°
1,2-Trimethylendicarbonsäure	175°	139°
Hexahydrophtalsäure	215°	192°
Δ_2-Tetrahydroterephtalsäure	220°	150—155°

Als Ausnahmen sind die Erythrite anzuführen. Der racemische Erythrit schmilzt bei 72°, der constitutionsinactive bei 118°. Eine zweite Ausnahme bilden die Hexahydroisophtalsäuren, bei welchen die Paraform den Schmelzpunkt 118° bis 120° die Antiform den Schmelzpunkt 161° bis 163° zeigt.

Für die raumisomeren Verbindungen vom Typus der Maleïnsäure und Fumarsäure gilt die Regel, dass die stabile Modification höher als die labile schmilzt.

Tabelle XVIII.

Stabile Form	Schmp.	Labile Form	Schmp.
Fumarsäure	über 200°	Maleïnsäure	130°
Fumarsäuredimethylester	102°	Maleïnsäuredimethylester	fl.
Mesaconsäure	202°	Citraconsäure	80°
Elaïdinsäure	44—45°	Oelsäure	14°
Elaïdinsäureamid	92—94°	Oelsäureamid	78—81°
Tribrassidin	47°	Trïerucin	31°
Crotonsäure	72°	Isocrotonsäure	fl.
α-Chlorcrotonsäure . . .	99,2°	α-Chlorisocrotonsäure . .	66,2°
Zimmtsäure	133°	Allozimmtsäure	68°
Furfuracrylsäure	141°	Allofurfuracrylsäure . .	103°
α-Bromzimmtsäure . . .	131°	α-Bromallozimmtsäure .	120°
Chlorstilben	54°	Chlorstilben	fl.

Eine analoge Gesetzmässigkeit lässt sich für die stereoisomeren Stickstoffverbindungen im Allgemeinen nicht nachweisen. Vielmehr zeigen die stabilen Formen der Aldoxime und Ketoxime häufig grössere Schmelzbarkeit, als die labilen Formen. Durchaus gesetzmässig verhalten sich hingegen die raumisomeren Thiosemicarbazide, insofern stets die labile Antiform niedriger als die stabile Synform schmilzt.

Tabelle XIX.

Radicale		Synform RNH.C.SH ‖ N—NHR$_1$ Schmp.	Antiform RNH.C.SH ‖ R$_1$NH—N Schmp.
R	R$_1$		
Methyl	Phenyl	163—164°	90—91°
Phenyl	Phenyl	176°	139°
p-Tolyl	Phenyl	176°	ca. 150°
Phenyl	p-Tolyl	175°	123°
β-Naphtyl	p-Tolyl	184°	125°
Aethyl	p-Bromphenyl	189—190°	145—146°
Methyl	p-Nitrophenyl	233°	206°

9. Die Regeln, welchen die Schmelzbarkeit der isomeren Verbindungen folgt, zeigen, dass die Schmelzbarkeit eine hervorragend constitutive Eigenschaft der Verbindungen ist. Das ist zu berücksichtigen, wenn man versucht, den Einfluss, welchen gewisse Atome oder Atomcomplexe auf die Schmelzbarkeit ausüben, zu ermitteln. Der Ein-

tritt derselben Atomgruppen, welche im Allgemeinen durch ihren Eintritt in das Molecül einer Verbindung deren Schmelzpunkt zu erhöhen pflegen, könne eine Erniedrigung des Schmelzpunktes bewirken, wenn das Substitutionsproduct geringere Symmetrie des molecularen Baues zeigt, als der Grundkörper. Während z. B. der Ersatz eines Wasserstoffatomes durch ein Halogenatom oder die Nitrogruppe, wie später gezeigt werden soll, in der Regel mit einer Verminderung der Schmelzbarkeit verknüpft ist, liegen die Schmelzpunkte der Benzol- und der Naphtalinmonosubstitutionsproducte (Tabelle XX) gleichwohl niedriger als diejenigen der Kohlenwasserstoffe selbst. Denn letztere zeichnen sich durch hervorragende Symmetrie ihrer Molecularstructur aus, welche durch Eintritt des Substituenten Störung erleidet.

Tabelle XX.

	Schmelzp.		Schmelzp.
Benzol	6°	β-Chlornaphtalin	56°
Chlorbenzol	45°	α-Bromnaphtalin	4°
Brombenzol	—30,5°	β-Bromnaphtalin	59°
Jodbenzol	—28,5°	α-Jodnaphtalin	fl.
Nitrobenzol	3°	β-Jodnaphtalin	54,5°
		α-Nitronaphtalin	56°
Naphtalin	79°	β-Nitronaphtalin	79°
α-Chlornaphtalin	fl.		

Dies vorausgeschickt, möge nun zunächst der Einfluss, den das Anwachsen des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes in Verbindungsreihen mit unverzweigtem Kohlenstoffskelet auf die Schmelzbarkeit ausübt, erörtert werden.

Unter homologen Verbindungsreihen versteht man solche Classen von Verbindungen, welche sich durch die allgemeine Formel $CH_3(CH_2)_nR$ darstellen lassen. Hierbei bezeichnet R einen für jede Reihe constanten Atomcomplex, z. B. die Methyl-, Carbinol- oder Carboxylgruppe. Schon die oberflächliche Betrachtung der Schmelzpunkte von Verbindungen homologer Reihen lehrt, dass mit wachsendem Moleculargewicht der Schmelzpunkt in der Regel steigt. Aber der Grad dieser Steigerung zwischen zwei auf einander folgenden Gliedern einer Reihe erscheint unregelmässig, und bei den Fettsäuren [1]) bemerkt man sogar einen ununterbrochenen Wechsel zwischen Steigen und Sinken des Schmelzpunktes. Dagegen treten die Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten der Glieder homologer Reihen deutlich hervor, wenn man die Glieder, welche eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, von denjenigen mit ungerader Anzahl sondert. Es zeigt sich dann in jeder der beiden so gebildeten Reihen ein ununterbrochenes Steigen des Schmelzpunktes mit wachsendem Moleculargewicht und zwar so, dass der Grad dieser Steigerung zwischen je zwei auf einander folgenden Gliedern derselben Reihe fortgesetzt abnimmt. Diese Differenzen benach-

---

[1]) Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 1286.

barter Glieder bilden also eine abnehmende Zahlenreihe, in welcher sich übrigens der Grad der Abnahme wiederum fortgesetzt vermindert. Das interessanteste aber ist, dass die von den geraden und ungeraden Gliedern einer jeden homologen Reihe abgeleiteten Differenzreihen sich, abgesehen von einigen kleinen Abweichungen bei den Fettsäuren, scharf in einander einfügen, so dass die Differenzen des ersten und dritten, zweiten und vierten, dritten und fünften, vierten und sechsten u. s. w. Gliedes jeder homologen Reihe eine ununterbrochen abnehmende Zahlenreihe bilden.

Die folgenden Tabellen XXI. und XXII., von denen die erstere die normalen Kohlenwasserstoffe, die letztere die normalen Alkylmethylketone von der Formel $CH_3 . CO . (CH_2)_n . CH_3$ enthält, mögen zunächst zur Bestätigung der angegebenen Regelmässigkeit dienen.

Tabelle XXI.

	Schmp.	Diff.	Diff.	Schmp.	
C_9H_{20}	—51°				
		24,5°		—32°	$C_{10}H_{22}$
$C_{11}H_{24}$	—26,5°		20°		
		20,3°		—12°	$C_{12}H_{26}$
$C_{13}H_{28}$	—6,2°		16,5°		
		16,2°		4,5°	$C_{14}H_{30}$
$C_{15}H_{32}$	10°		13,5°		
		12,5°		18°	$C_{16}H_{34}$
$C_{17}H_{36}$	22,5°		10°		
		9,5°		28°	$C_{18}H_{38}$
$C_{19}H_{40}$	32°		8,7°		
		8,4°		36,7°	$C_{20}H_{42}$
$C_{21}H_{44}$	40,4°		7,7°		
		7,3°		44,4°	$C_{22}H_{46}$
$C_{23}H_{48}$	47,7°		6,7°		
		11,8° = 2 . 5,8°		51,1°	$C_{24}H_{50}$
$C_{27}H_{56}$	59,5°				
		8,6° = 2 . 4,3°			
$C_{31}H_{64}$	68,1°				
		6,6° = 2 . 3,3°			
$C_{35}H_{72}$	74,7°				

Tabelle XXII.

	Schmp.	Diff.	Diff.	Schmp.	
$C_8H_{17} . COCH_3$.	3,5°				
		17,5°		15°	
$C_{10}H_{21} . COCH_3$.	21°		13°		$C_9H_{19} . COCH_3$
		12,5°		28°	
$C_{12}H_{25} . COCH_3$.	33,5°		11°		$C_{11}H_{23} . COCH_3$
		9,5°		39°	
$C_{14}H_{29} . COCH_3$.	43°		9°		$C_{13}H_{27} . COCH_3$
		8,5°		48°	
$C_{16}H_{33} . COCH_3$.	51,5°		7,5°		$C_{15}H_{31} . COCH_3$
				55,5°	
					$C_{17}H_{35} . COCH_3$

Annähernd, wenn auch mit geringen Abweichungen, folgen die normalen Fettsäuren (Tabelle XXIII.) ebenfalls der Regel. Da aber sowohl bei den geraden, wie bei den ungeraden Anfangsgliedern der Fettsäurereihe aus einem noch zu erörternden Grunde die Schmelzbarkeit mit wachsendem Moleculargewicht zunimmt, so lassen sich die in Rede stehenden Gesetzmässigkeiten erst bei den höheren Gliedern der Reihe verfolgen, nachdem die Schmelzbarkeit im fünften bezw. sechsten Gliede ihr Maximum überschritten hat.

Tabelle XXIII.

	Schmp.	Diff.	Diff.	Schmp.	
$H.CO_2H$	8,5°				
				17°	$CH_3.CO_2H$
$C_2H_5.CO_2H$ . . .	—22°				
				—7,9°	$C_3H_7.CO_2H$
$C_4H_9.CO_2H$ . . .	—58,5°				
				—5,2°	$C_5H_{11}.CO_2H$
$C_6H_{13}.CO_2H$ . .	—9°		20,3°		
		21,6°		15,1°	$C_7H_{15}.CO_2H$
$C_8H_{17}CO_2H$ . . .	12,6°		16,2°		
		15°		31,3°	$C_9H_{19}.CO_2H$
$C_{10}H_{21}.CO_2H$ . .	28,5°		13,6°		
		12°		43,6°	$C_{11}H_{23}.CO_2H$
$C_{12}H_{25}.CO_2H$ . .	40,5°		10,2°		
		10,5°		53,8°	$C_{13}H_{27}.CO_2H$
$C_{14}H_{29}.CO_2H$ . .	51°		8,2°		
		8,9°		62°	$C_{15}H_{31}.CO_2H$
$C_{16}H_{33}.CO_2H$ . .	59,9°		7,2°		
		6,6°		69,2°	$C_{17}H_{35}.CO_2H$
$C_{18}H_{37}.CO_2H$ . .	66,5°		5,8°		
				75°	$C_{19}H_{39}.CO_2H$

Tabelle XXIV.

	Schmp.	Diff.		Schmp.	Diff.
$C_9H_{19}.CH_2(OH)$.	7°		$(C_5H_{11})_2:CO$ . . .	14,6°	
		17°			25,4°
$C_{11}H_{23}.CH_2(OH)$.	24°		$(C_7H_{15})_2:CO$ . . .	40°	
		14°			18°
$C_{13}H_{27}.CH_2(OH)$.	38°		$(C_9H_{19})_2:CO$ . . .	58°	
		12°			11°
$C_{15}H_{31}.CH_2(OH)$.	50°		$(C_{11}H_{23})_2:CO$. . .	69°	
		9°			7,3°
$C_{17}H_{35}.CH_2(OH)$.	59°		$(C_{13}H_{27})_2:CO$ . .	76,3°	
					6,5°
$C_{11}H_{23}.CHO$ . .	44,5°		$(C_{15}H_{31})_2:CO$ . .	82,8°	
		8°			5°
$C_{13}H_{27}.CHO$ . .	52,5°		$(C_{17}H_{35})_2:CO$ . .	87,8°	
		6°			
$C_{15}H_{31}.CHO$ . .	58,5°				
		5°			
$C_{17}H_{35}.CHO$ . .	63,5°				

In der vorstehenden Tabelle XXIV. sind noch einige homologe Reihen verzeichnet, welche die in Rede stehenden Beziehungen allerdings nur theilweise zu illustriren geeignet sind. Auch bei ihnen zeigt sich das ununterbrochene Steigen des Schmelzpunktes mit dem Wachsen des Moleculargewichts der Verbindungen und ebenso die regelmässige Abnahme des Grades dieser Steigerung selbst. Dagegen lässt sich an diesen Reihen der normalen Alkohole, Aldehyde und symmetrischen Ketone, da jedesmal entweder nur die geraden oder nur die ungeraden Glieder der Reihe in ununterbrochener Folge bekannt sind, der zweite Theil unserer Regel nicht prüfen.

Ein bemerkenswerth unregelmässiges Verhalten zeigt die Reihe der normalen Fettsäureamide. Die Schmelzpunkte dieser Verbindungen schwanken, wenn man von den drei ersten Gliedern der Reihe absieht, innerhalb der auffallend engen Grenzen von 95⁰ bis 115⁰ ohne ersichtliche Gesetzmässigkeit hin und her.

Tabelle XXV.

	Schmp.		Schmp.
$H.CONH_2$	fl.	$C_8H_{17}.CONH_2$	99^0
$CH_3.CONH_2$	$82—83^0$	$C_9H_{19}.CONH_2$	98^0
$C_2H_5.CONH_2$	79^0	$C_{11}H_{23}.CONH_2$	102^0
$C_3H_7.CONH_2$	115^0	$C_{12}H_{25}.CONH_2$	$98,5^0$
$C_4H_9.CONH_2$	$114—116^0$	$C_{13}H_{27}.CONH_2$	102^0
$C_5H_{11}.CONH_2$	100^0	$C_{15}H_{31}.CONH_2$	$104—105^0$
$C_6H_{13}.CONH_2$	95^0	$C_{17}H_{35}.CONH_2$	$108,5—109^0$
$C_7H_{15}.CONH_2$	110^0	$C_{19}H_{39}.CONH_2$	$98—99^0$

Wenn man von dieser Ausnahme absieht, so ist aus den beigebrachten Tabellen der nahe Zusammenhang klar ersichtlich, der innerhalb einer homologen Reihe zwischen der Höhe des Schmelzpunktes und der Grösse des Moleculargewichtes besteht. Um so auffallender muss es erscheinen, dass die Schmelzpunkte der geraden und ungeraden Glieder einer jeden Reihe nur jene entferntere Beziehung zu einander zeigen, die erst in ihren Differenzreihen deutlich hervortritt. Während man erwarten sollte, dass der Schmelzpunkt jedes geraden Gliedes annähernd in der Mitte zwischen denen der beiden benachbarten, ungeraden Glieder liege, ist derselbe sowohl bei den Kohlenwasserstoffen, wie bei den Fettsäuren erheblich höher und geht bei letzteren sogar über den Schmelzpunkt des nächst höheren ungeraden Gliedes hinaus. Umgekehrt liegt bei den in Tabelle XXII. verzeichneten Ketonen der Schmelzpunkt derjenigen Glieder, welche eine ungerade Zahl von Kohlenstoffatomen enthalten, relativ zu hoch. Aehnlich wie bei den Fettsäuren liegen auch in den Reihen der normalen α-Oxysäuren und Dicarbonsäuren die Schmelzpunkte der geraden Glieder höher als diejenigen der benachbarten, ungeraden Glieder. Dabei wiederholt sich auch die Erscheinung, dass in den Anfangsgliedern die Schmelzpunkte mit steigendem Moleculargewicht fallen. Bei den geraden Gliedern der Dicarbonsäurereihe sinkt der Schmelzpunkt sogar bis zum letzten Gliede, welches bisher in seiner chemischen Constitution sicher erkannt ist.

Tabelle XXVI.

	Schmp.		Schmp.
$CH_2(OH).CO_2H$	78°	$CO_2H.CO_2H$	189,5°
$CH_3.CH_2(OH).CO_2H$.	18°	$CO_2H.CH_2.CO_2H$ . . .	132°
$C_2H_5.CH_2(OH).CO_2H$.	43—44°	$CO_2H.(CH_2)_2.CO_2H$ . .	180°
$C_3H_7.CH_2(OH).CO_2H$.	31°	$CO_2H.(CH_2)_3.CO_2H$ . .	97,5°
$C_4H_9.CH_2(OH).CO_2H$.	61°	$CO_2H.(CH_2)_4.CO_2H$ . .	148°
$C_5H_{11}.CH_2(OH).CO_2H$.	59—60°	$CO_2H.(CH_2)_5.CO_2H$ . .	105°
$C_6H_{13}.CH_2(OH).CO_2H$.	69,5°	$CO_2H.(CH_2)_6.CO_2H$ . .	140°
		$CO_2H.(CH_2)_7.CO_2H$ . .	106°
		$CO_2H.(CH_2)_8.CO_2H$ . .	133—133,5°

Mills[1]) hat versucht, die gesetzmässigen Beziehungen, welche zwischen den Schmelzpunkten der homologen Reihen zugehörigen Verbindungen bestehen, durch eine Formel auszudrücken:

$$S = \frac{\beta (x - c)}{1 + \gamma (x - c)}.$$

Vermittelst dieser Formel berechnet sich der Schmelzpunkt S aus der Anzahl x der in der Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome und den drei Constanten β, γ und c. Diese Constanten werden für eine jede homologe Reihe, und zwar gesondert für die geraden und ungeraden Glieder, aus den beobachteten Schmelzpunkten ermittelt. Theoretische Bedeutung können die Mill'schen Formeln um so weniger beanspruchen, als bisweilen noch innerhalb derselben Reihe eine weitere Untertheilung in Gruppen mit besonderen Constanten erfolgen muss, um zwischen den berechneten und beobachteten Werthen Uebereinstimmung zu erzielen.

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, dass in einigen homologen Reihen die Anfangsglieder abweichend von der Regel mit wachsendem Moleculargewicht zunehmende Schmelzbarkeit zeigen. Besonders trat dies bei den Fettsäuren und den Dicarbonsäuren hervor. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich vielfach nicht nur in Reihen homologer Säuren und deren Derivaten, sondern auch bei Verbindungsreihen anderer Art. Beispiele hierfür bietet die Tabelle XXVII.

Tabelle XXVII.

	Schmp.		Schmp.
Malonsäurereihe:		$C_2H_5.CONHC_6H_5$ . . .	92°
$CH_2(CO_2H_2)$	132°	$C_3H_6.CONHC_6H_5$ . . .	90°
$CH_3.CH(CO_2H)_2$	130°	Sulfone:	
$C_2H_5.CH(CO_2H)_2$ . . .	111,5°	$CH_3.SO_2.CH_3$	109°
$C_3H_7.CH(CO_2H)_2$ . . .	90°	$C_2H_5.SO_2.C_2H_5$	70°
$C_4H_9.CH(CO_2H)_2$ . . .	101,5°	$C_3H_7.SO_2.C_3H_7$	30°
Fettsäureanilide:		$C_4H_9.SO_2.C_4H_9$	43,5°
$CH_3.CONHC_6H_5$ . . .	118°		

[1]) Phil. Mag. [5] **17**, 175.

Ganz allgemein gilt für die Ester der Säuren, wie der Phenole die Regel, dass die Schmelzbarkeit mit wachsender Zahl der Kohlenstoffatome des in ihnen enthaltenen Alkoholrestes bis zu einer gewissen Grenze abnehmen. So sind z. B. von den Estern der Oxalsäure, Bernsteinsäure und Weinsäure nur die Methylester bei gewöhnlicher Temperatur fest, alle übrigen, soweit sie bekannt sind, dagegen flüssig. In die folgende Tabelle XXVIII. sind auch einige Ester mit nicht normalem Alkylrest aufgenommen, um die Reihen, welche mangels geeigneten Beobachtungsmateriales sehr unvollständig sind, in einer, wenn auch unvollkommenen, Weise zu ergänzen.

Tabelle XXVIII.

	Schmp.		Schmp.
Palmitinsäureester:		Butylester (norm.) . . .	40—41°
Methylester	28°	Isoamylester	27—28°
Aethylester	24,4°	Terephtalsäureester:	
Isoamylester	9°	Dimethylester	140°
sec. Ohtylester	8,5°	Diäthylester	44°
Dodekylester (norm.) . .	41°	Dipropylester	31°
Tetradekylester (norm.) .	48°	Dibutylester	fl.
Cetylester (norm.) . . .	53,5°	2, 4, 6-Tribromphenolester	
Oktadekylester (norm.) .	59°	Methylester	87°
Hippursäureester:		Aethylester	72—73°
Methylester	80,5°	Propylester	33—34°
Aethylester	60,5°		

Alle die vorstehend skizzirten Abweichungen von der allgemeineren Regel, nach welcher in homologen Reihen die Schmelzpunkte mit wachsender Zahl der Kohlenstoffatome steigen, dürften auf dieselbe Ursache zurückzuführen sein. Wenn für eine homologe Reihe eine Atomgruppe charakteristisch ist, welche die Schmelzbarkeit in besonders hohem Maasse in verminderndem Sinne beeinflusst, wie dies z. B. für die Carboxylgruppe gilt und später noch eingehender nachgewiesen werden soll, so ist es einleuchtend, dass der Einfluss eines solchen Radicales sich einem minder grossen Alkylrest gegenüber stärker geltend machen kann, als gegenüber einem grösseren. Es wird daher mit wachsendem Alkylrest der Schmelzpunkt so lange sinken, bis die durch die Vergrösserung des gesammten Atomcomplexes bedingte Verminderung der Schmelzbarkeit schliesslich wieder ein Ansteigen des Schmelzpunktes bewirkt.

Eine ganz analoge Erscheinung wird sich dann zeigen, wenn der symmetrische Bau eines Molecüls durch Eintritt oder Anwachsen eines Alkylrestes gestört wird. Wird ein Wasserstoffatom des bei 6° schmelzenden Benzols durch die Methyl-, Aethyl-, Propyl- oder Butylgruppe ersetzt, so entstehen Kohlenwasserstoffe, welche gar nicht, oder erst bei äusserst niederen Temperaturen erstarren. Treten dagegen zwei Methylgruppen in symmetrischer Stellung an den Benzolring, so wird der Schmelzpunkt erhöht. Das p-Xylol schmilzt bei 15°. Je mehr die Seitenkette in Benzolderivaten wächst, um so mehr sinkt der Schmelzpunkt, bis er schliesslich ein Minimum erreicht hat.

Tabelle XXIX.

	Schmp.		Schmp.
p-Toluidin	45°	β-Phenylpropionsäure	47°
p-Aethylanilin	—5°	γ-Phenylbuttersäure	47,5°
p-Propylanilin	fl.	δ-Phenylvaleriansäure	58—58°
o-Methylbenzoësäure	102°	Naphtalin	79°
o-Aethylbenzoësäure	62°	β-Methylnaphtalin	32,5°
o-Propylbenzoësäure	58°	β-Aethylnaphtalin	—19°
Benzoësäure	121,4°	β-Propylnaphtalin	fl.
Phenylessigsäure	76,5°		

10. Bei dem Vergleiche entsprechender gesättigter und ungesättigter Verbindungen ergiebt sich die Regel, dass erstere niedriger schmelzen als letztere, dass also die Aufnahme von Wasserstoff durch eine Verbindung der Aethylenreihe mit einer Erhöhung der Schmelzbarkeit verbunden ist. In der folgenden Tabelle XXX. sind zahlreiche Beispiele zur Erläuterung dieser Regel aufgeführt. Dabei sind, soweit stereoisomere Verbindungen der Aethylenreihe in Betracht kommen, nur die stabilen Formen berücksichtigt worden.

Tabelle XXX.

	Schmp.		Schmp.
$CBr_2{=}CBr_2$	53°	$CHCl{=}CCl.CO_2H$	85—86°
$CHBr_3{-}CHBr_2$	fl.	$CH_2Cl{-}CHCl.CO_2H$	50°
$C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$	124°	$CO_2H.CH{=}CH.CO_2H$	über 200°
$C_6H_5CH_2{-}CH_2C_6H_5$	52°	$CO_2H.CH_2{-}CH_2.CO_2H$	180°
β-Naphtyläthylen	52—53°	$CO_2H.CH_2.CH{=}CH.CH_2CO_2H$	195°
β-Naphtyläthan	—19°	$CO_2H.CH_2.CH_2{-}CH_2.CH_2.CO_2H$	148—149°
$NO_2.C_6H_4.CH{=}CH_2$	o 12—13,5°, p 29°	β-Furfuracrylsäure	135°
$NO_2.C_6H_4.CH_2{-}CH_3$	o fl., p fl.	β-Furfurpropionsäure	50—51°
Benzol	6°	$C_6H_5.CH{=}CH.CO_2H$	133°
Hexahydrobenzol	fl.	$C_6H_5.CH_2{-}CH_2.CO_2H$	47°
Hydrochinon	169°	$CH_2{=}C(C_6H_5).CO_2H$	106—107°
Chinit	143—145°	$CH_3{-}CH(C_6H_5).CO_2H$	fl.
Benzoësäure	121,4°	$NO_2.C_6H_4.CH{=}CH.CO_2H$	o 237°, p 285°
Hexahydrobenzoësäure	30,5—31°	$NO_2.C_6H_4.CH_2{-}CH_2.CO_2H$	o 113°, p 163°
$CH_2{=}CH.CO_2H$	7—8°	$NH_2.C_6H_4.CH{=}CH.CO_2H$	m 180°, p üb. 175°
$CH_3{-}CH_2.CO_2H$	—22°	$NH_2.C_6H_4.CH_2{-}CH_2.CO_2H$	m 117°, p 131°
$CH_2{=}C(CH_3).CO_2H$	16°		
$(CH_3)_2{:}CH.CO_2H$	—47°		
$(CH_3)_2C{=}CH.CO_2H$	70°		
$(CH_3)_2CH{-}CH_2.CO_2H$	fl.		
$CH_2{=}CCl.CO_2H$	95°		
$CH_3{-}CHCl.CO_2H$	fl.		
$CHBr{=}CH.CO_2H$	115—116°		
$CH_2Br{-}CH_2.CO_2H$	61,5°		

	Schmp.		Schmp.
$C_6H_5 . CH{=}CHCO_2CH_3$.	33,4°	$(HO) . C_6H_4 . CH{=}CH . CH_3$	p 93°
$C_6H_5 . CH_2{-}CH_2CO_2CH_3$	fl.	$(HO) . C_6H_4 . CH_2{-}CH_2 . CH_3$	fl.
$NO_2 . C_6H_4 . CH{=}CH . CO_2C_2H_5$	o 42° p 138,5°	$CO_2H . C_6H_4 . C(CH_3){=}CH_2$	60—61°
$NO_2 . C_6H_4 . CH{=}CH_2 . CO_2C_2H_5$	o fl. p 33—34°	$CO_2H . C_6H_4 . C:(CH_3)_2$.	51°
$CH_2{=}CH . CONH_2$ . . .	80°	$C_6H_4{<}\begin{matrix} O{-}CO \\ CH{=}CH \end{matrix}$	67°
$CH_3{-}CH_2 . CONH_2$ . .	76°	$C_6H_4{<}\begin{matrix} O{-}CO \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix}$ . . .	25°
$C_6H_5 . CH{=}C(CH_3) . CONH_2$	128°	$C_6H_4{<}\begin{matrix} NH{-}CO \\ CH{=}CH \end{matrix}$ . . .	99—200°
$C_6H_5 . CH_2{-}CH(CH_3) . CONH_2$	109°	$C_6H_4{<}\begin{matrix} NH{-}CO \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix}$ . . .	160°
$C_6H_5CH{=}CH . CN$ . . .	11°		
$C_6H_5CH_2{-}CH_2 . CN$ . . .	fl.		
$C_6H_5 . CH{=}CH . CH{=}CH . CO_2H$	165—166°		
$C_6H_5 . CH_2{-}CH_2 . CH{=}CH . CO_2H$	104°		
$C_6H_5 . CH_2{-}CH_2 . CH_2{-}CH_2 . CO_2H$	58—59°		

Unter der Fülle des Beobachtungsmaterials, an welchem die vorstehend erörterte Regel geprüft wurde, haben sich nur sehr wenige Ausnahmen auffinden lassen, welche in Tabelle XXXI. verzeichnet sind.

Tabelle XXXI.

	Schmp.		Schmp.
$CHBr{=}CHBr$	fl.	Triëlaïdin	32°
$CH_2Br{-}CH_2Br$	9,5°	Tristearin	71,5°
$CHI{=}CHI$	73°	Elaïdinsäureamid	92—94°
$CH_2I{-}CH_2I$	82°	Stearinsäureamid	108,5—109°
Elaïdinsäure	44—45°	Brassidinsäure	60°
Stearinsäure	69,2°	Behensäure	71°
Elaïdinsäuremethylester .	fl.	Brassidinsäureäthylester .	29—30°
Stearinsäuremethylester .	38°	Behensäureäthylester . .	48—49°
Elaïdinsäureäthylester . .	fl.		
Stearinsäureäthylester . .	33,7°		

Während nun im Allgemeinen die gesättigten Verbindungen beträchtlich niedriger schmelzen als die Verbindungen der Aethylenreihe, ergiebt sich aus der folgenden Tabelle XXXII., dass entsprechende Verbindungen der Acetylen- und Aethylenreihe meistens nicht erheblich in ihrer Schmelzbarkeit verschieden sind, wenn man wiederum nur die stabilen Formen in der Aethylenreihe berücksichtigt. Doch finden sich auch grössere Abweichungen nach beiden Richtungen hin.

Tabelle XXXII.

	Schmelzp.		Schmelzp.
$CI\equiv CI$	78°	β-Naphtylacetylen	36°
$CHI=CHI$	73°	β-Naphtyläthylen	52—53°
$CH\equiv C.CO_2H$	6°	$C_6H_5.C\equiv C.CONH_2$	99—100°
$CH_2=CH.CO_2H$	7—8°	$C_6H_5.CH=CH.CONH_2$	141,5°
$CI\equiv C.CO_2H$	140°	$C_6H_5C\equiv C.CONHC_6H_5$	125—126°
$CHI=CH.CO_2H$	139—140°	$C_6H_5CH=CH.CONHC_6H_5$	151°
$CH_3.C\equiv C.CO_2H$	75°		o p
$CH_3.CH=CH.CO_2H$	72°	$NO_2.C_6H_4.C\equiv CH$	81–82° 149°
$C_6H_5.C\equiv C.CO_2H$	136—137°	$NO_2.C_6H_4.CH=CH_2$	12–13,5° 29°
$C_6H_5.CH=CH.CO_2H$	133°	$C_6H_5.C\equiv C.C_6H_5$	60°
	m	$C_6H_5.CH=CH.C_6H_5$	124°
$CH_3.C_6H_4.C\equiv C.CO_2H$	109,5°		
$CH_3.C_6H_4.CH=CH.CO_2H$	115		
	o p		
$NO_2.C_6H_4.C\equiv C.CO_2H$	60–61° 126°		
$NO_2.C_6H_4.CH=CH.CO_2H$	44° 138,5°		

11. Wird ein Wasserstoffatom einer Verbindung durch ein Halogenatom ersetzt, so erhöht sich der Schmelzpunkt, sofern die symmetrische Structur des Moleküls nicht gestört wird, und zwar schmilzt in der Regel die Chlorverbindung niedriger als die Bromverbindung, letztere niedriger als die Jodverbindung.

Tabelle XXXIII.

	Schmelzp.		Schmelzp.
$CHCl_3$	—65,5°	$CH_2=CH_2$	fl.
$CHBr_3$	2,5°	$CCl_2=CCl_2$	fl.
CHJ_3	119°	$CBr_2=CBr_2$	53°
CCl_4	—23,5°	$CJ_2=CJ_2$	165°
CBr_4	92,5°	$CH_3.CO_2H$	17°
CJ_4	sublim. bei 100°	$CH_2Cl.CO_2H$	62°
		$CH_2Br.CO_2H$	50—51°
		$CH_2J.CO_2H$	82°
$CH_3.CH_3$	fl.	$CH_3.CH_2.CO_2H$	—22°
$CH_2Cl.CH_3$	—142,5°	$CH_2Cl.CH_2.CO_2H$	58°
$CH_2Br.CH_3$	—125,5°	$CH_2Br.CH_2.CO_2H$	61,5°
$CH_2J.CH_3$	—118°	$CH_2J.CH_2.CO_2H$	82°
$CH_2Cl.CH_2Cl$	—36°	C_6H_5Cl	—45°
$CH_2Cl.CH_2Br$	—16,6°	C_6H_5Br	—30,5°
$CH_2Cl.CH_2J$	—15,6°	C_6H_5J	—28,5°
$CH_2Br.CH_2Br$	9,5°		
$CH_2Br.CH_2J$	28°		
$CH_2J.CH_2J$	82°		

	Schmelzpunkt		
C_6H_6	6^0		
(p) $C_6H_4Cl_2$	53^0		
(p) C_6H_4ClBr	67,4^0		
(p) C_6H_4ClJ	56^0		
(p) $C_6H_4Br_2$	89^0		
(p) C_6H_4BrJ	92^0		
(p) $C_6H_4J_2$	129,4^0		
$C_6H_5.NO_2$	3^0		
	o	m	p
$C_6H_4.Cl.NO_2$	32,5^0	44,4^0	83^0
$C_6H_4Br.NO_2$	43,1^0	56,4^0	125^0
$C_6H_4J.NO_2$	49,4^0	36^0	171,5^0
$C_5H_5.CO_2H$	121,4^0		
	o	m	p
$C_6H_4Cl.CO_2H$	137^0	152^0	236^0
$C_6H_4Br.CO_2H$	147—148^0	153^0	251^0
$C_6H_4.J.CO_2H$	156—157^0	186—187^0	256^0
$CH_3.CH(OH).CO_2H$	18^0		
$CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$	81^0		

	Schmelzp.
$CH_2Br.CH(OH).CO_2H$	90^0
$CH_2J.CH(OH).CO_2H$	85^0
$CH_3.CO.CH_3$	fl.
$CH_2Cl.CO.CH_2Cl$	45^0
$CH_2Br.CO.CH_2Br$	24^0
$CH_2J.CO.CH_2J$	61,5—62,5^0
$CCl_3.CO.CCl_3$	—2^0
$CCl_2Br.CO.CCl_2Br$	53^0
$CCl_2Br.CO.CClBr_2$	57^0
$CClBr_2.CO.CClBr_2$	79,5^0
$CCl_2.Br.CO.CBr_3$	80—81^0
$CClBr_2.CO.CBr_3$	91—92^0
$CBr_3.CO.CBr_3$	110—111^0

Die vorstehende Tabelle zeigt von dem ersten Theile der für die Halogenverbindungen aufgestellten Regel überhaupt keine Ausnahme. Dagegen sind in der Reihenfolge der Schmelzbarkeit analog zusammengesetzter Chlor-, Brom- und Jodverbindungen kleine Abweichungen zu bemerken. Bromessigsäure schmilzt niedriger als Chloressigsäure, Jodmilchsäure niedriger als Brommilchsäure, Dibromaceton niedriger als Dichloraceton, p-Chlorjodbenzol niedriger als p-Chlorbrombenzol, m-Jodnitrobenzol niedriger als m-Brom- und selbst m-Chlornitrobenzol. Solche Abweichungen von der Regel finden sich noch mehrfach bei anderen Halogenverbindungen. So ist z. B. die Schmelzbarkeit der in Parastellung durch Halogen substituirten Aniline der Regel gerade entgegengesetzt, denn es schmelzen:

p-Chloranilin bei 70^0,
p-Bromanilin bei 66,4^0,
p-Jodanilin bei 60^0.

Die Regel, dass durch Ersatz eines Wasserstoffatomes durch ein Halogenatom die Schmelzbarkeit vermindert wird, ist nur in dem Falle allgemein gültig, wenn das Kohlenstoffatom, an welchem die Substitution erfolgt, noch nicht mit Halogen verbunden ist. Wenn ein zweites oder drittes Halogenatom mit demselben Kohlenstoffatom in Verbindung tritt, so wird, besonders bei Chlor-, seltener bei Bromverbindungen der Schmelzpunkt bisweilen herabgedrückt, anstatt erhöht zu werden, ohne dass diese Erscheinung durch die weniger symmetrische Structur des entstehenden Substitutionsproductes erklärt werden könnte. Bei Jodverbindungen zeigt sich diese Abweichung von der Regel nicht. In Tabelle XXXIV. sind einige hierher gehörige Beispiele aufgeführt, bei welchen die Schmelzbarkeit theils mit der Regel in Uebereinstimmung steht, theils in dem angedeuteten Sinne abweicht.

Tabelle XXXIV.

	Schmelzp.		Schmelzp.
CH_3Cl	fl.	$CH_2Cl . CO_2H$	62°
$CHCl_2$	fl.	$CHCl_2 . CO_2H$	12,5°
$CHCl_3$	—65,5°	$CCl_3 . CO_2H$	58,5°
CCl_4	—23,5°	$CH_2Br . CO_2H$	50—51°
CH_3Br	fl.	$CHBr_2 . CO_2H$	45—50° (?)
$CHBr_2$	fl.	$CBr_3 . CO_2H$	135°
$CHBr_3$	2,5°	$CH_2J . CO_2H$	84°
CBr_4	12,5°	$CHJ_2 . CO_2H$	110°
CH_3J	fl.	$CJ_3 . CO_2H$	150°
CHJ_2	4°	$CH_3 . CHCl . CO_2H$	fl.
CHJ_3	119°		
CJ_4	sublim. bei 100°	$CH_3 . CCl_2 . CO_2H$	erstarrt in der Kälte
$CH_2Br . CH_2Br$	9,5°	$CH_3 . CHBr . CO_2H$	—17°
$CHBr_2 . CHBr_2$	fl.	$CH_3 . CBr_2 . CO_2H$	71°
$CBr_3 . CBr_3$	üb. 200°	$CH_2Cl . CONH_2$	119°
$C_6H_5 . CH_2Cl$	—43,2°	$CH . Cl_2 . CONH_2$	96—98°
$C_6H_5 . CHCl_2$	—16°	$CCl_3 . CONH_2$	135—136°
$C_6H_5 . CCl_3$	—21,2°	$CH_2Br . CONH_2$	91°
$(C_6H_5)_2 : CH . CH_2Cl$	fl.	$CHBr_2 . CONH_2$	156°
$(C_6H_5)_2 : CH . CHCl_2$	74°	$CBr_3 . CONH_2$	120—121°
$(C_6H_5)_2 : CH . CCl_3$	64°	$CH_2Cl . CO . CH_2Cl$	45°
$(C_6H_5)_2 : CHCl$	14°	$CHCl_2 . CO . CHCl_2$	48—49°
$(C_6H_5)_2 : CCl_2$	fl.	$CCl_3 . CO . CCl_3$	—2°

12. Es erübrigt noch den Einfluss, welchen einige einfacher zusammengesetzte Radicale auf die Schmelzbarkeit der Verbindungen, in denen sie enthalten sind, ausüben, kurz zu erörtern.

Der Eintritt einer Hydroxylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatomes in einer Verbindung erhöht in der Regel deren Schmelzpunkt um ein Beträchtliches. Das ergiebt sich zunächst daraus, dass die meisten mehrwerthigen Alkohole der aliphatischen Reihe bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper sind. Glycerin schmilzt bei 20°, Erythrit bei 112°, Mannit bei 166°. Die folgende Tabelle bestätigt diese Regel durch Beispiele aus verschiedenen Körperclassen.

Tabelle XXXV.

	Schmelzp.		Schmelzp.
$CH_3 . (CH_2)_{10} . CH_4$	—12°	$CH_3 . CCl_3$	fl.
$CH_3 . (CH_2)_{10} . CH_2(OH)$	24°	$CH_2(OH) . CCl_3$	17,5°
$CH_3 . CH_2(OH)$	fl.	$CH(OH)_2 . CCl_3$	57°
$CH_2(OH) . CH_2(OH)$	11,5°	$CH_3 . CO_2H$	17°
		$CH_2(OH) . CO_2H$	80°

	Schmelzp.		Schmelzpunkt
$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO_2H$.	$-7{,}9^0$	C_6H_6	6^0
$CH_3 . CH_2 . CH(OH) . CO_2H$	$43-44^0$	$C_6H_5(OH)$	40^0
$CH_3 . CH(OH) . CH(OH) . CO_2H$	$74-75^0$	$C_6H_4(OH)_2$	o 104^0 m 110^0 p 169^0
$(CH_3)_2 : CH . CO_2H$ . .	-47^0	$C_6H_3(OH)_3$	v 115^0 as 140,5 s 218^0
$(CH_3)_2 : C(OH) . CO_2H$.	79^0	$C_6H_5(NO_2)$	3^0
$CH_2(OH) . C(CH_3)(OH) . CO_2H$	100^0	$C_6H_4(NO_2)(OH)$	o 44 m 96^0 p 114^0
$CO_2H . CH_2 . CO_2H$ . .	132^0	$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO_2H$	47^0
$CO_2H . CH(OH) . CO_2H$	182^0	$C_6H_5 . CH(OH) . CH_2 . CO_2H$	93^0
$CH_2Br . CH_2 . CO_2H$ . .	$61{,}5^0$	$C_6H_5 . CH_2 . CH(OH) . CO_2H$	$97-98^0$
$CH_2Br . CH(OH) . CO_2H$.	$89-90^0$	$C_6H_5 . CH(OH) . CH(OH) . CO_2H$	$143-144^0$
$CH_3 . CONH_2$	$82-83^0$		
$CH_2(OH) . CONH_2$. . .	120^0		

Wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Methyl ersetzt, so wird die Schmelzbarkeit sehr bedeutend erhöht. Dass mit wachsendem Alkoholrest der Schmelzpunkt sich noch weiter erniedrigt, ist bereits auf S. 523 dargelegt worden. Es genügt daher, hier einige Methyläther als Beispiele anzuführen.

Tabelle XXXVI.

	Schmelzpunkt		
$CH_2(OH) . CO_2H$		80^0	
$CH_2(OCH_3) . CO_2H$		fl.	
$CO_2H . CH(OH) . CH_2 . CO_2H$		$125-126^0$	
$CO_2H . CH(OCH_3) . CH_2 . CO_2H$ . . .		$101-103^0$	
	o	m	p
$C_6H_4(OH)_2$	104^0	110^0	169^0
$C_6H_4(OCH_3)_2$	15^0	fl.	$55-56^0$
$NO_2 . C_6H_4 . OH$	44^0	96^0	114^0
$NO_2 . C_6H_4 . OCH_3$	9^0	38^0	54^0
$NH_2 . C_6H_4 . OH$	170^0	$122-123^0$	184^0
$NH_2 . C_6H_4 . OCH_3$	fl.	fl.	$55{,}5-56{,}5^0$
$HO . C_6H_4 . CO_2H$	$155-156^0$	200^0	210^0
$CH_3O . C_6H_4 . CO_2H$	$98{,}5^0$	$106-107^0$	$184{,}2^0$
$C_6H_5 . CH(OH) . CO_2CH_3$		52^0	
$C_6H_5 . CH(OCH_3) . CO_2CH_3$		fl.	

Die Mercaptane schmelzen in der Regel viel niedriger als die entsprechenden Alkohole. So sind das Thioglycol, Thioglycerin, die Thioglycolsäure, Thiomilchsäure, das Phenylmercaptan nur in flüssiger Form bekannt, während die zugehörigen Alkohole im festen Zustande existiren. Auch die Schmelzpunkte der krystallisirten Mercaptane der aromatischen Reihe liegen meistens weit niedriger als diejenigen der Phenole. Als Beispiele mögen die folgenden dienen:

	Schmelzpunkt o	m	p
Amidophenylmercaptan	26°	fl.	28,5°
Amidophenol	170°	122—123°	184°

	Schmelzpunkt
p-Nitrophenylmercaptan	77°
p-Nitrophenol	114°

	α	β
Thionaphtol	fl.	75°
Naphtol	94°	122°

Nur in wenigen Fällen schmilzt die Schwefelverbindung höher als das Phenol:

	Schmelzpunkt
p-Chlorphenylmercaptan	53—54°
p-Chlorphenol	37°
p-Bromphenylmercaptan	75°
p-Bromphenol	63—66°
p-Thiokresol	43°
p-Kresol	36°

In noch höherem Grade wie die Hydroxylgruppe wirkt die Carboxylgruppe vermindernd auf die Schmelzbarkeit. Fast alle Carbonsäuren zeigen im Vergleich zu anderen Verbindungen von gleichem Kohlenstoffgehalt sehr hohe Schmelzpunkte. So sind die Ameisensäure und die Essigsäure noch über dem Gefrierpunkte des Wassers fest. Die Oxalsäure, welche nur aus zwei mit einander verbundenen Carboxylgruppen zusammengesetzt ist, geht, ohne zu schmelzen, in den gasförmigen Zustand über. Die übrigen Dicarbonsäuren zeigen dem entsprechend hohe Schmelztemperaturen. Auch mit der Substitution von Wasserstoffatomen des Benzolkernes durch Carboxyl ist eine beträchtliche Verminderung der Schmelzbarkeit verbunden. Die Benzoësäure schmilzt bei 121,4°, die Terephtalsäure sublimirt ohne zu schmelzen, die Isophtalsäure und die Trimesinsäure schmelzen erst oberhalb 300°.

Noch höher als die Carbonsäuren selbst schmelzen in der Regel deren Amide. So schmilzt das Amid der Essigsäure bei 78°, das der Bernsteinsäure über 200°; Oxamid sublimirt ohne zu schmelzen, Benzamid schmilzt bei 128°. Eine bemerkenswerthe Ausnahme von dieser Regel bildet nur das Formamid, welches bisher nur in flüssigem Zustande bekannt ist.

Die geringe Schmelzbarkeit der Carbonsäuren und ihrer Amide beruht wesentlich auf der mit der Ketonylgruppe verbundenen Hydroxylbezw. Amidogruppe. Denn das zweiwerthige Radical CO erweist sich in den Aldehyden und Ketonen ebenso wenig, wie das in den Säurechloriden enthaltene Radical COCl erheblich schmelzpunkterhöhend. Sowohl die niedrigeren Glieder aus den Reihen der aliphatischen Aldehyde, Ketone und Diketone, wie der Benzaldehyd und zahlreiche andere aromatische Aldehyde und Ketone lassen sich nicht im festen Aggregatzustand erhalten und ebenso sind die Säurechloride meistens flüssige Körper.

Wie bei der Ersetzung des Hydroxylwasserstoffes der Alkohole durch Alkylreste der Schmelzpunkt stark herabgedrückt wird, so schmelzen auch die Ester der Säuren beträchtlich niedriger als die Säuren selbst.

Mit Rücksicht auf die Ausführungen auf S. 523 genügt es auch hier, die Regel an den Methylestern zu bestätigen.

Tabelle XXXVII.

	Schmelzp.		Schmelzp.
Palmitinsäure	62	Nitrobenzoësäure	m 140—141°, p 238°
Palmitinsaures Methyl	28	Nitrobenzoësaures Methyl	m 70°, p 96°
Oxalsäure	189,5°	Terephtalsäure	über 300°
Oxalsaures Methyl	50—51°	Terephtalsaures Methyl	140°
Bernsteinsäure	180°		
Bernsteinsaures Methyl	20°		
Benzoësäure	121,4°		
Benzoësaures Methyl	fl.		

Die Sulfonsäuren und ihre Derivate, die Sulfochloride und Sulfamide, zeichnen sich gleichfalls durch geringe Schmelzbarkeit aus. Das gleiche gilt von den Sulfonen, wogegen die Ester der Sulfosäuren, ähnlich denen der Carbonsäuren, meist nur in flüssiger Form erhalten werden können. Die in Tabelle XXVII. verzeichneten Schmelzpunkte einiger aliphatischen Sulfone zeigen, dass schon die Anfangsglieder dieser Reihe feste Körper sind. Die Sulfonsäuren sind freilich vielfach nur als Syrupe erhalten worden. Das liegt aber nur daran, dass diese Verbindungen meistens zerfliesslich und nur schwer wasserfrei zu erhalten sind. Sobald man sie völlig trocken erhält, erweisen sie sich als hochschmelzende Körper.

Dagegen lassen sich die Sulfochloride und Sulfamide leicht rein erhalten. Erstere schmelzen in der Regel erheblich höher als die Kohlenwasserstoffe, von welchen sie sich ableiten; letztere sind von noch viel geringerer Schmelzbarkeit, als die zugehörigen Chloride. Wenige Beispiele mögen zur Erläuterung dienen:

	Schmelzpunkt		
C_6H_6	6°		
$C_6H_5 . SO_2Cl$	16°		
$C_6H_5 . SO_2NH_2$	149°		
	o	m	p
$C_6H_4(SO_2Cl_2)$	105°	63°	131°
$C_6H_4(SO_2NH_2)_2$	233°	229°	288°
C_6H_5Br	—30,5°		
	o	m	p
$Br . C_6H_4 . SO_2Cl$	51°	fl.	75°
$Br . C_6H_4 . SO_2NH_2$	186°	154°	160—161°

Die Amido- und Nitrogruppen wirken in ähnlichem Grade erhöhend auf die Schmelzbarkeit, wie die Hydroxylgruppe. Hierbei bleiben indessen die Amidosäuren durchweg ausser Betracht, weil dieselben salzartig constituirt anzunehmen sind.

Tabelle XXXVIII.

	Schmelzp.		Schmelzpunkt o	m	p
$CH_2(OH).CH_2(OH)$ . . .	11,5°	$Br.C_6H_4(OH)$ . .	fl.	32—33°	63—64°
$CH_2(NO_2).CH_2(NO_2)$ . . .	37,5°	$Br.C_6H_4(NO_2)$ . .	43,1°	56,4°	126—127°
$CH_2(NH_2).CH_2(NH_2)$ . . .	8,5°	$Br.C_6H_4(NH_2)$ . .	31°	18°	66,4°
$C_6H_5(OH)$	40°	$C_6H_4(OH)_2$	104°	110°	169°
$C_6H_5(NO_2)$	3°	$C_6H_4(NO_2)(OH)$.	44°	96°	114°
$C_6H_5(NH_2)$	—8°	$C_6H_4(NH_2)(OH)$.	170°	122—123°	184°
		$C_6H_4(NO_2)_2$ . . .	118°	90°	171°
		$C_6H_4(NH_2)(NO_2)$ . .	71,5°	114°	147°
		$C_6H_4(NH_2)_2$ . . .	102—103°	63°	140°

Es erübrigt schliesslich noch eine Regel anzuführen, welche Schultz[1]) bezüglich der Schmelzbarkeit der durch allmälige Reduction aus einem und demselben Nitrokörper entstehenden Producte, der Azoxy-, Azo-, Hydrazo- und Amidoverbindungen, aufgefunden hat.

Die Schmelzpunkte steigen von den Nitrokörpern bis zu den Azokörpern, um dann bis zu den Amidokörpern wieder abzunehmen. Schultz giebt folgende Tabelle:

Tabelle XXXIX.

Grundkörper	Nitro-	Azoxy-	Azo-	Hydrazo-	Amidokörper
Benzol	3°	37°	68°	131°	—8°
m-Chlorbenzol . .	45°	97°	101°	94°	fl.
p-Chlorbenzol . .	83°	156°	183°	122°	71°
m-Brombenzol . .	56°	112°	126°	109°	19°
p-Brombenzol . .	127°	175°	205°	130°	64°
m-Jodbenzol . . .	56°	?	150°	90°	25°
p-Jodbenzol . . .	172°	200°	237°	üb. 100°	60°
o-Toluol	fl.	?	55°	?	fl.
p-Toluol	54°	70°	145°	124°	fl.
o-Phenetol	fl.	102°	131°	89°	45°

Während des Druckes dieses Capitels erschien eine umfangreiche Abhandlung von A. P. N. Franchimont[2]) über die Schmelzpunkte organischer Verbindungen, auf welche hiermit hingewiesen sei.

[1]) Liebig's Annalen 207, 362. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas. 16, 126.

Fünftes Capitel.

Ueber die

Beziehungen zwischen den Siedepunkten und der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen.

Von

Dr. Willy Marckwald
in Berlin.

---

1. Die Gesetzmässigkeiten, welchen die Siedepunkte der chemischen Verbindungen unterliegen, sind bisher nur bei den organischen Verbindungen mit Erfolg studirt worden. Inwieweit sich die Flüchtigkeit der Elemente als eine periodische Function der Atomgewichte erweist, ist in der II. Abtheilung des I. Bandes dieses Lehrbuches auf Seite 162 bis 165 dargelegt worden.

Wenn die Regelmässigkeiten, welche die Siedepunkte der organischen Verbindungen zeigen, meist nicht mit mathematischer Genauigkeit zutreffen, wenn sich vielmehr die beobachteten Siedepunkte den erkannten Gesetzmässigkeiten nur innerhalb gewisser kleiner Abweichungsgrenzen einfügen, so müssen wir den Grund dafür einmal darin suchen, dass die Bestimmungen der Siedepunkte nicht immer mit der gewünschten Genauigkeit gemacht worden sind. Schon der Umstand, dass die Siedetemperaturen häufig uncorrigirt in den Kreis der vorliegenden Betrachtungen gezogen werden mussten, erklärt es, dass sich besonders bei den hochsiedenden Verbindungen häufig scheinbare Unregelmässigkeiten zeigen werden, welche in Wahrheit kaum bestehen dürften. Dann aber scheinen auch Gründe anderer Art vorhanden zu sein, die der strengen Befolgung der augenscheinlich zu Grunde liegenden Gesetze im Wege stehen, Einflüsse secundärer Natur, welche Abweichungen von den Gesetzen verursachen, die zwar zu gross sind, um auf Rechnung der Beobachtungsfehler gesetzt zu werden, aber doch nicht so gross, um das Bestehen der Gesetze selbst in Frage zu stellen.

Im Jahre 1842 machte Kopp[1]) zum ersten Male auf das Bestehen gesetzmässiger Beziehungen zwischen den Siedepunkten organischer Verbindungen aufmerksam. Er stellte das Gesetz auf, „dass gleichen Unterschieden in der Zusammensetzung bei organischen Verbindungen gleiche Unterschiede in der Zusammensetzung entsprechen“. Als sich die Erkenntniss der organischen Verbindungen erweiterte, die Isomerieerscheinungen eingehend verfolgt wurden und damit auch die Reindarstellung der Verbindungen und die Kenntniss ihrer physikalischen Eigenschaften fortschritt, liess sich das Kopp'sche Gesetz in seinem vollen Umfange bei Weitem nicht aufrecht erhalten. In gewissen Specialfällen bleibt seine Gültigkeit mit der eben erwähnten, für alle Siedepunktsregelmässigkeiten geltenden Einschränkung bestehen.

2. Das Kopp'sche Gesetz stützte sich vornehmlich auf die Beobachtung dieses Autors[2]), dass in homologen Reihen, d. h. in

[1]) Liebig's Annalen **41**, 79 u. 169. — [2]) Liebig's Annalen **41**, 79 u. 169; **50**, 71; **55**, 166; **64**, 212; **67**, 356; **76**, 180; **94**, 251; **95**, 121 u. 307; **96**, 1, 153, 303, 330; **98**, 265 u. 367; **100**, 19. Spl. **5**, 305. Poggend. Ann. **63**, 283; **65**, 89; **72**, 1 u. 223; **81**, 374.

solchen Verbindungsreihen, welche sich durch die allgemeine Formel $CH_3 . (CH_2)_n . R$ darstellen lassen, der Siedepunkt von Glied zu Glied um die constante Grösse von 19° steigt.

Diese Regel hat zwar nicht für alle homologen Reihen Gültigkeit, wohl aber für viele derselben mit der Einschränkung, dass bei den höheren Gliedern die Steigerung des Siedepunktes eine geringe Abnahme zu zeigen pflegt. Ferner zeigt sich, wie die folgenden Beispiele (Tabelle I) lehren, dass häufig die Siedepunktsdifferenz zwischen den beiden Anfangsgliedern jeder Reihe erheblich geringer ist, als es die Regel fordern würde.

Tabelle I.

	Sdp.	Diff.
Normale Alkohole:		
$CH_3(OH)$	66°	
$CH_3 . CH_2(OH)$	78°	12,4°
$CH_3 . CH_2 . CH_2(OH)$ . .	97,4°	19°
$CH_3 . (CH_2)_2 . CH_2(OH)$.	117,5°	20,1°
$CH_3 . (CH_2)_3 . CH_2(OH)$.	138°	20,5°
$CH_3 . (CH_2)_4 . CH_2(OH)$.	158°	20°
$CH_3 . (CH_2)_5 . CH_2(OH)$.	176°	18°
$CH_3 . (CH_2)_6 . CH_2(OH)$.	195,5°	19,5°
$CH_3 . (CH_2)_7 . CH_2(OH)$.	213,5°	18°
$CH_3 . (CH_2)_8 . CH_2(OH)$.	231°	17,5°
Normale Säuren:		
$H . CO_2H$	100,8°	
$CH_3 . CO_2H$	118,1°	17,3°
$CH_3 . CH_2 . CO_2H$ . . .	140,7°	22,6°
$CH_3 . (CH_2)_2 . CO_2H$ . .	162,3°	21,6°
$CH_3 . (CH_2)_3 . CO_2H$ . .	185,4°	23,1°
$CH_3 . (CH_2)_4 . CO_2H$ . .	205°	19,6°
$CH_3 . (CH_2)_5 . CO_2H$ . .	223,5°	18,5°
$CH_3 . (CH_2)_6 . CO_2H$ . .	237°	13,5°
$CH_3 . (CH_2)_7 . CO_2H$ . .	254°	17°
Essigsäureester:		
$CH_3 . CO_2 . CH_3$	57,5°	
$CH_3 . CO_2 . CH_2 . CH_3$.	77°	19,5°
$CH_3 . CO_2 . (CH_2)_2 . CH_3$.	101°	24°
$CH_3 . CO_2 . (CH_2)_3 . CH_3$.	125°	24°
$CH_3 . CO_2 . (CH_2)_4 . CH_3$.	148°	23°
$CH_3 . CO_2 . (CH_2)_5 . CH_3$.	170°	22°
$CH_3 . CO_2 . (CH_2)_6 . CH_3$.	191,5°	21,5°
$CH_3 . CO_2 . (CH_2)_7 . CH_3$.	210°	18,5°
Normalbuttersäureester:		
$C_3H_7 . CO_2 . CH_3$ . . .	102°	
$C_3H_7 . CO_2 . CH_2 . CH_3$.	120°	18°
$C_3H_7 . CO_2 . (CH_2)_2 . CH_3$	142,7°	22,7°
$C_3H_7 . CO_2 . (CH_2)_3 . CH_3$	164,8°	22,1°
$C_3H_7 . CO_2 . (CH_2)_4 . CH_3$	184,8°	20°
$C_3H_7 . CO_2 . (CH_2)_6 . CH_3$	225,2°	2.20.2°
$C_3H_7 . CO_2 . (CH_2)_7 . CH_3$	242,2°	17°

	Sdp.	Diff.
Aethylester der normalen Säuren:		
$H . CO_2 . C_2H_5$	55°	
$CH_3 . CO_2 . C_2H_5$ . . .	77,5°	22,5°
$CH_3 . CH_2 . CO_2 . C_2H_5$.	98,8°	21,3°
$CH_3 . (CH_2)_2 . CO_2 . C_2H_5$	120,9°	22,1°
$CH_3 . (CH_2)_3 . CO_2 . C_2H_5$	144,7°	23,8°
$CH_3 . (CH_2)_4 . CO_2 . C_2H_5$	166,6°	21,9°
$CH_3 . (CH_2)_5 . CO_2 . C_2H_5$	187,1°	20,5°
$CH_3 . (CH_2)_6 . CO_2 . C_2H_5$	205.8°	18,7°
$CH_3 . (CH_2)_7 . CO_2 . C_2H_5$	228°	22,2°
Normale Säurenitrile:		
$CH_3 . CN$	81,6°	
$CH_3 . CH_2 . CN$	97,1°	15,5°
$CH_3 . (CH_2)_2 . CN$ . . .	118,5°	21,4°
$CH_3 . (CH_2)_3 . CN$ . . .	140,4°	21,9°
$CH_3 . (CH_2)_5 . CN$ . . .	177°	2.18,5°
$CH_3 . (CH_2)_7 . CN$ . . .	214°	2.18,5°
Normale Ketone:		
$CH_3 . CO . CH_3$	56,5°	
$CH_3 . CH_2 . CO . CH_2CH_3$	102,7°	2.23,1°
$CH_3 . (CH_2)_2 . CO . (CH_2)_2 . CH_3$	144°	2.20,7°
$CH_3 . (CH_2)_4 . CO . (CH_2)_4 . CH_3$	226,3°	4.20,6°
$CH_3 . (CH_2)_5 . CO . (CH_2)_5 . CH_3$	264°	2.18,9°
$CH_3 . CO . CH_3$	56,5°	
$CH_3 . CO . CH_2 . CH_3$ . .	80,6°	24,1°
$CH_3 . CO . (CH_2)_2 . CH_3$.	102°	21,4°
$CH_3 . CO . (CH_2)_3 . CH_3$.	127°	25°
$CH_3 . CO . (CH_2)_4 . CH_3$.	151,5°	24,5°
$CH_3 . CO . (CH_2)_5 . CH_3$.	172°	20,5°
$CH_3 . CO . (CH_2)_7 . CH_3$.	211°	2.19,5°
$CH_3 . CO . (CH_2)_8 . CH_3$.	224°	13°
$CH_3 . CO . (CH_2)_9 . CH_3$.	246.5°	22,5°
$CH_3 . CO . (CH_2)_{10} . CH_3$.	263°	16,5°
$CH_3 . CO . (CH_2)_{12} . CH_3$.	294°	2.15,5°
$CH_3 . CO . (CH_2)_{15} . CH_3$.	320°	2.13°

	Sdp.	Diff.
Normale Ketone:		
$CH_3.CH_2.CO.CH_3$ . .	80,6°	
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$	102,7°	22,1°
$CH_3.CH_2.CO.(CH_2)_2.CH_3$	123°	20,3°
$CH_3.CH_2.CO.(CH_2)_4.CH_3$	165°	2.21°
$CH_3.CH_2.CO.(CH_2)_5.CH_3$	190°	25°

	Sdp.	Diff.
Secundäre Alkohole:		
$CH_3.CH(OH).CH_3$ . .	82,8°	
$CH_3.CH(OH).CH_2.CH_3$	99°	16,2°
$CH_3.CH(OH).(CH_2)_2.CH_3$	118,5°	19,5°
$CH_3.CH(OH).(CH_2)_3.CH_3$	136°	17,5°
$CH_3.CH(OH).(CH_2)_4.CH_3$	164,5°	18,5°
$CH_3.CH(OH).(CH_2)_5.CH_3$	179°	14,5°

Bei einigen homologen Reihen ist die Differenz zwischen benachbarten Gliedern erheblich grösser, als es die Kopp'sche Regel erfordert. Hierfür mögen die Reihen der normalen Aldehyde und Amine als Beispiele dienen.

Tabelle II.

	Sdp.	Diff.
Normale Aldehyde:		
CH_3CHO	20,8°	
$CH_3.CH_2.CHO$	48,8°	28°
$CH_3.(CH_2)_2.CHO$ . . .	74°	25,2°
$CH_3.(CH_2)_3.CHO$ . . .	102°	28°
$CH_3.(CH_2)_4.CHO$ . . .	128°	26°
$CH_3.(CH_2)_5.CHO$ . . .	155°	27°

	Sdp.	Diff.
Normale, primäre Amine:		
$CH_3.NH_2$	—6°	
$CH_3.CH_2.NH_2$	18,7°	24,7°
$CH_3.(CH_2)_2.NH_2$ . . .	49,7°	31°
$CH_3.(CH_2)_3.NH_2$ . . .	75,7°	26°
$CH_3.(CH_2)_4.NH_2$ . . .	103°	27,3°
$CH_3.(CH_2)_5.NH_2$ . . .	128°	25°
$CH_3.(CH_2)_6.NH_2$ . . .	154°	26°
$CH_3.(CH_2)_7.NH_2$ . . .	186°	32°

Andererseits zeigen die Reihen der Säureester vielfach erheblich geringere Differenzen. Tabelle III enthält einige Esterreihen, bei welchen der Siedepunkt mit dem Anwachsen des Alkoholradicales langsamer ansteigt, als der Regel entsprechen würde.

Tabelle III.

	Sdp.	Diff.
Chloressigsäureester:		
$CH_2Cl.CO.OCH_3$ . . .	130°	
$CH_2Cl.CO.OCH_2.CH_3$	145°	15°
$CH_2Cl.CO.O.(CH_2)_2.CH_3$	162°	17°
$CH_2Cl.CO.O.(CH_2)_3.CH_3$	175°	13°
$CH_2Cl.CO.O.(CH_2)_7.CH_3$	234°	4.14,8°

	Sdp.	Diff.
Benzoësäureester:		
$C_6H_5.CO.O.CH_3$ . . .	195,5°	
$C_6H_5.CO.O.CH_2.CH_3$	211,2°	15,7°
$C_6H_5.CO.O.(CH_2)_2.CH_3$	229,5°	18,3°
$C_6H_5.CO.O.(CH_2)_3.CH_3$	247,3°	17,8°
$C_6H_5.CO.O.(CH_2)_5.CH_3$	272°	2.12,4°
$C_6H_5.CO.O.(CH_2)_7.CH_3$	306°	2.17°
Oxalsäureester:		
$(CO.OCH_3)_2$	163,3°	
$(CO.O.CH_2CH_3)_2$ . . .	186,1°	2.11,4°
$(CO.O.CH_2.CH_2.CH_3)_2$	213,5°	2.13,7°
$(CO.O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3)_2$	243,4°	2.15°

Bei den im Vorstehenden angeführten Reihen zeigen sich im Grossen und Ganzen gleichmässige Differenzen zwischen den einzelnen Gliedern. Grössere Abweichungen dürften häufig auf Beobachtungsfehler

zurückzuführen sein. Nur die geringeren Differenzen zwischen den Siedepunkten der beiden Anfangsglieder vieler Reihen [1]) und zwischen den sehr hochmolecularen Endgliedern dürften eine beachtenswerthe Sondererscheinung darstellen. Im Gegensatz zu den bisher erörterten Fällen stehen diejenigen homologen Reihen, in welchen die Siedepunktssteigerung von Glied zu Glied abnimmt. Hierher gehören die normalen Kohlenwasserstoffe [2]) und deren primäre Halogensubstitutionsproducte [3]).

Tabelle IV.

	Sdp.	Diff.
Normale Kohlenwasserstoffe:		
C_4H_{10}	1°	
C_5H_{12}	36,5°	35,5°
C_6H_{14}	69,0°	32,5°
C_7H_{16}	100,5°	31,5°
C_8H_{18}	125,5°	25°
C_9H_{20}	149,5°	24,5°
$C_{10}H_{22}$	173°	23,5°
$C_{11}H_{24}$	194,5°	21,5°
$C_{12}H_{26}$	214,5°	20°
$C_{13}H_{28}$	234°	19,5°
$C_{14}H_{30}$	252,5°	18,5°
$C_{15}H_{32}$	270,5°	18°
$C_{16}H_{34}$	287,5°	17°
$C_{17}H_{36}$	303°	15,5°
$C_{18}H_{38}$	317°	14°
$C_{19}H_{40}$	330°	13°
Normale Chloride:		
CH_3Cl	−23,7°	
$CH_3 . CH_2 . Cl$	12,5°	36,2°
$CH_3 . CH_2 . CH_2Cl$	46,5°	34°
$CH_3 . (CH_2)_2 . CH_2Cl$	78°	31,5°
$CH_3 . (CH_2)_3 . CH_2Cl$	106,6°	28,6°
$CH_3 . (CH_2)_4 . CH_2Cl$	133°	26,4°
$CH_3 . (CH_2)_5 . CH_2Cl$	159°	26°
$CH_3 . (CH_2)_6 . CH_2Cl$	183°	24°

	Sdp.	Diff.
Normale Bromide:		
CH_2Br	4,5°	
$CH_3 . CH_2Br$	38,4°	33,9°
$CH_3 . CH_2 . CH_2Br$	71°	32,6°
$CH_3 . (CH_2)_2 . CH_2Br$	100°	31°
$CH_3 . (CH_2)_3 . CH_2Br$	128,5°	28,7°
$CH_3 . (CH_2)_4 . CH_2Br$	155,5°	26,8°
$CH_3 . (CH_2)_5 . CH_2Br$	178,5°	23°
$CH_3 . (CH_2)_6 . CH_2Br$	201°	22,5°
Normale Jodide:		
CH_3J	42,6°	
$CH_3 . CH_2J$	72,3°	29,7°
$CH_3 . CH_2 . CH_2J$	102,4°	30,1°
$CH_3 . (CH_2)_2 . CH_2J$	130,3°	27,9°
$CH_3 . (CH_2)_3 . CH_2J$	156,2°	25,9°
$CH_3 . (CH_2)_4 . CH_2J$	181,4°	25,2°
$CH_3 . (CH_2)_5 . CH_2J$	203,8°	22,4°
$CH_3 . (CH_2)_6 . CH_2J$	225,5°	21,7°

Eine analoge Erscheinung wiederholt sich bei den Aethern aus normalen Alkoholen. Dieselben sind von Dobriner [4]) sehr eingehend in Bezug auf das Siedepunktsgesetz untersucht worden. Das wichtigste Ergebniss dieser Untersuchung lässt sich dahin zusammenfassen, dass die gleichen Differenzen in der Zusammensetzung der entsprechenden Siedepunktsunterschiede um so grösser sind, je kleiner die Moleculargrösse der verglichenen Verbindungen ist. Nur die Anfangsglieder der Reihen bilden auch hier in gewisser Hinsicht eine Ausnahme. Aus Tabelle V ist diese Regel ersichtlich. Die Differenzen bilden sowohl in den Vertical-, wie in den Horizontalreihen abnehmende Zahlenreihen. Die mit ΣD bezeichneten Differenzen der Methyl- und Octyläther mit übereinstimmendem zweiten Alkoholradical lassen die Regel am deutlichsten hervortreten.

[1]) Vergl. Lossen, Liebig's Annalen **234**, 64. — [2]) Vergl. Goldstein, Russ.-chem. Ges.-Journal **11**, 154. Schorlemer, Liebig's Annalen **161**, 70. — [3]) Vergl. Schorlemer, Chem. News **25**, 101. — [4]) Liebig's Annalen **243**, 1.

Tabelle V.

	Methyl	Aethyl	Propyl	Butyl	Heptyl	Octyl
Methyl	—23,6°	10,8°	38,9°	70,3°	149,8°	173°
Differenz	34,4°	23,8°	24,7°	21,1°	16,8°	16,2°
Aethyl	10,8°	34,6°	63,6°	91,4°	166,6°	189,2°
Differenz	28,1°	29,0°	27,1°	25,7°	21,0°	17,8°
Propyl	38,9°	63,6°	90,7°	117,1°	187,6°	207,0°
Differenz	31,4°	27,8°	26,4°	23,8°	18,1°	18,7°
Butyl	70,3°	91,4°	117,1°	140,9°	205,7°	225,7°
Differenz	3.26,5°	3.25,1°	3.23,5°	3.21,6°	3.18,7°	3.17,7°
Heptyl	149,8°	166,6°	187,6°	205,7°	261,9°	278,8°
Differenz	23,2°	22,6°	19,4°	20,0°	16,9°	12,9°
Octyl	173,0°	189,2°	207,0°	225,7°	278,8°	291,7°
ΣD	196,6°	178,4°	168,1°	155,4°	129,0°	118,7°

Eine entsprechende Gesetzmässigkeit hat Gartenmeister[1]) für die Ester aus normalen Fettsäuren und Fettalkoholen festgestellt. Die Siedepunkte dieser Ester sind in Tabelle VI (a. f. S.) verzeichnet. Unter ΣD ist die Differenz zwischen den Siedepunkten des Methyl- und Octyläthers mit gleichem Säureradical, unter $\Sigma' D$ die Differenz zwischen den Siedepunkten des Ameisensäure- und Octansäureesters mit gleichem Alkoholradical angegeben. Δ und Δ' geben die aus den zugehörigen Differenzreihen ermittelten Durchschnittsdifferenzen an, wobei die unvollständig bekannten Reihen der Amyl- und Hexylester unberücksichtigt geblieben sind. Die Tabelle lehrt, dass auch hier die beiden ersten Glieder jeder Reihe geringere Siedepunktsdifferenzen zeigen, als die folgenden, und dass ferner mit wachsendem Kohlenstoffgehalt der Verbindungen die Differenzen im Durchschnitt abnehmen.

Die Kohlenwasserstoffe, welche sich vom Benzol dadurch ableiten, dass ein Wasserstoffatom durch einen normalen Alkylrest ersetzt ist, weisen mit wachsendem Alkylrest ziemlich regelmässige Siedepunktssteigerungen auf.

Tabelle VII.

	Sdp.	Diff.
$C_6H_5 . CH_3$	111°	
		25°
$C_6H_5 . CH_2 . CH_3$	136°	
		22,5°
$C_6H_5 . (CH_2)_2 . CH_3$	158,5°	
		21,5°
$C_6H_5 . (CH_2)_3 . CH_3$	180°	
		21,5°
$C_6H_5 . (CH_2)_4 . CH_3$	201,5°	
		3.20,5°
$C_6H_5 . (CH_2)_7 . CH_3$	262°	

3. Kopp hatte die Ansicht vertreten, dass isomere Verbindungen ähnlicher Gattung gleiche Siedepunkte haben müssten. Durch sorgfältige Untersuchungen, welche besonders von Hinrichs[2]), Naumann[3]), Dittmar[4]) und Schumann[5]) ausgeführt worden sind, wurde diese Anschauung widerlegt. Bezüglich derjenigen Verbindungen, welche sich nur durch die Verkettung des zu Grunde liegenden Kohlenstoffskelets unterscheiden, gilt die Regel, dass der Siedepunkt um so niedriger liegt, je verzweigter das Kohlenstoffskelet sich darstellt.

[1]) Liebig's Annalen **233**, 249. — [2]) Contributions to molecular science or atomechanics. Jowa-City 1868. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 173, 206. — [4]) Liebig's Annalen, Spl. **6**, 313. — [5]) Wiedem. Annalen **12**, 40.

Tabelle VI.

	Methyl	Diff.	Aethyl	Diff.	Propyl	Diff.	Butyl	Diff.	Amyl	Diff.	Hexyl	Diff.	Heptyl	Diff.	Octyl	ΣD	Δ
Ameisensäure	32,5°	22,5°	55,0°	26,0°	81,0°	25,9°	106,9°	23,5°	130,4°	23,2°	153,6°	23,1°	176,7°	21,4°	198,1°	156,6°	—
Differenz	24,8°	—	22,5°	—	20,8°	—	17,6°	—	17,2°	—	15,6°	—	14,6°	—	11,9°	—	18,7°
Essigsäure	57,3°	20,2°	77,5°	24,3°	101,8°	22,7°	124,5°	23,1°	147,6°	21,6°	169,2°	22,1°	191,3°	18,7°	210,0°	152,7°	—
Differenz	22,2°	—	21,3°	—	20,8°	—	20,9°	—	—	—	—	—	16,9°	—	16,4°	—	19,8°
Propansäure	79,5°	19,3°	98,8°	23,8°	122,6°	22,8°	145,4°	—	—	—	—	—	208,0°	18,4°	226,4°	146,9°	—
Differenz	22,8°	—	22,1°	—	20,6°	—	20,3°	—	—	—	—	—	17,2°	—	15,8°	—	19,7°
Buttersäure	102,3°	18,6°	120,9°	22,3°	143,2°	22,5°	165,7°	19,1°	184,8°	20,3°	205,1°	20,1°	225,2°	17,0°	242,2°	139,9°	—
Differenz	25,0°	—	23,8°	—	24,2°	—	20,1°	—	18,9°	—	18,7°	—	18,4°	—	18,0°	—	21,6°
Valeriansäure	127,3°	17,4°	144,7°	22,8°	167,5°	18,3°	185,8°	17,9°	203,7°	20,1°	223,8°	19,8°	243,6°	16,6°	260,2°	132,9°	—
Differenz	22,3°	—	21,9°	—	18,0°	—	18,5°	—	—	—	—	—	15,8°	—	15,0°	—	18,6°
Hexansäure	149,6°	17,0°	166,6°	18,9°	185,5°	18,8°	204,3°	—	—	—	—	—	259,4°	15,8°	275,2°	125,6°	—
Differenz	22,5°	—	20,5°	—	20,9°	—	20,8°	—	—	—	—	—	15,2°	—	15,2°	—	19,2°
Heptansäure	172,1°	15,0°	187,1°	19,3°	206,4°	18,7°	225,1°	—	—	—	—	—	274,6°	15,8°	290,9°	117,3°	—
Differenz	20,8°	—	18,7°	—	18,3°	—	15,4°	—	—	—	—	—	15,2°	—	15,5°	—	17,3°
Octansäure	192,9°	12,9°	265,8°	18,9°	224,7°	15,8°	240,5°	—	—	—	—	—	289,8°	16,1°	305,9°	113,0°	—
$\Sigma' D$	160,4°	—	150,8°	—	143,7°	—	133,6°	—	—	—	—	—	113,1°	—	107,9°	—	—
Δ'	—	17,8°	—	22,0°	—	20,7°	—	—	—	—	—	—	—	17,5°	—	—	—

Tabelle VIII.

	Siedep.
Pentane:	
$CH_3 . (CH_2)_3 . CH_3$	36^0
$(CH_3)_2 : CH . CH_2 . CH_3$ . . .	31^0
$(CH_3)_4 \vdots C$	9,5^0
Hexane:	
$CH_3 . (CH_2)_4 . CH_3$	69^0
$(CH_3 . CH_2)_2 : CH . CH_3$ . . .	62^0
$(CH_3)_2 : CH . (CH_2)_2 . CH_3$ . .	58^0
$(CH_3)_3 \vdots C . CH_2 . CH_3$ . . .	43—48^0
Primäre Amylalkohole:	
$CH_3 . (CH_2)_3 . CH_2(OH)$ . . .	137,8^0
$(CH_3)_2 : CH . CH_2 . CH_2(OH)$	131,5^0
$CH_3 . CH_2 . C(CH_3) . CH_2(OH)$	128,7^0
$(CH_3)_3 \vdots C . CH_2(OH)$	112—113^0
Secundäre Amylalkohole:	
$CH_3 . (CH_2)_2 . CH(OH) . CH_3$	118,5^0
$(CH_3)_2 : CH . CH(OH) . CH_3$.	112,5^0
Valeriansäuren:	
$CH_3 . (CH_2)_3 . CO_2H$	186^0
$CH_3 . CH_2 . C(CH_3) . CO_2H$.	177^0
$(CH_3)_2 : CH . CH_2 . CO_2H$ . .	173,7^0
$(CH_3)_3 \vdots C . CO_2H$	163,7^0
Buttersäurebutylester:	
$CH_3 . (CH_2)_2 . CO . OCH_2 . (CH_2)_2 . CH_3$	165,7^0
$CH_3 . (CH_2)_2 . CO . O . CH_2 . CH(CH_3)_2$	156,9^0
$(CH_3)_2 . CH . CO . O . CH_2 . CH(CH_3)_2$	146,6^0
Valeraldehyde:	
$CH_3 . (CH_2)_3 . CHO$	103,4^0
$(CH_3)_2 : CH . CH_2 . CHO$ . .	92,5^0
$CH_3 . CH_2 . C(CH_3) . CHO$.	90—92^0
$(CH_3)_3 \vdots C . CHO$	74—75^0
Methylpropylketone:	
$CH_3 . CO . (CH_2)_2 . CH_3$ . . .	102^0
$CH_3 . CO . CH : (CH_3)_2$ . . .	93,5^0
Primäre Amylchloride:	
$CH_3 . (CH_2)_3 . CH_2Cl$	106,8^0
$(CH_3)_2 : CH . CH_2 . CH_2Cl$ . .	100,9^0
$CH_3 . CH_2 . C(CH_3) . CH_2Cl$.	97—99^0
Primäre Butyljodide:	
$CH_3 . (CH_2)_2 . CH_2J$ . . .	129,6^0
$(CH_3)_2 : CH . CH_2J$ . . .	120^0
Primäre Butylmercaptane:	
$CH_3(CH_2)_2CH_2(SH)$ . . .	97—98
$(CH_3)_2 : CH . CH_2(SH)$ . .	88^0
Valeronitrile:	
$CH_3 . (CH_2)_3 . CN$	140,4^0
$(CH_3)_2 : CH . CH_2 . CN$ . .	129,4^0
$CH_3CH_2 . C(CH_3) . CN$ . .	125^0
$(CH_3)_3 \vdots C . CN$	105—106^0
Primäre Amylamine:	
$CH_3 . (CH_2)_3 . CH_2(NH_2)$.	103^0
$CH_3 . CH_2 . C(CH_3) . CH_2(NH_2)$	96—97^0
$(CH_3)_2 : CH . CH_2 . CH_2(NH_2)$	95^0
$(CH_3)_3 \vdots C . CH_2(NH_2)$ . .	82—83^0
Butylbenzole:	
$C_6H_5 . (CH_2)_3 . CH_3$	180^0
$C_6H_5 . CH(CH_3) . CH_2 . CH_3$	173,5—174,5^0
$C_6H_5 . CH_2 . CH : (CH_3)_2$ . .	170—170,5^0
$C_6H_5 . C \vdots (CH_3)_3$	167—167,5^0
Phenylbutyläther:	
$C_6H_5 . O . (CH_2)_3 . CH_3$ . .	210,3^0
$C_6H_5 . O . CH_2 . CH : (CH_3)_2$	198^0
Benzoësäurebutylester:	
$C_6H_5 . CO . O . (CH_2)_3 . CH_3$	247,3^0
$C_6H_5 . CO . O . CH_2 . CH : (CH_3)_2$	237^0
Brenzweinsäureäthylester:	
$C_2H_5O . CO . (CH_2)_3 . CO . OC_2H_5$	237^0
$C_2H_5O . CO . CH(CH_3) . CH_2 . CO . OC_2H_5$	218^0
$CH_3 . CH_2 . CH : (CO . OC_2H_5)_2$	207^0
$(CH_3)_2 : C : (CO . OC_2H_5)_2$.	196,5^0

Man sollte in Analogie mit dieser allgemein gültigen Regel erwarten, dass in der aromatischen Reihe unter den isomeren Kohlenwasserstoffen diejenigen am niedrigsten sieden, welche die grösste Zahl von Seitenketten enthalten. Hier findet aber das Gegentheil statt. Aus der vorstehenden Tabelle ist am Beispiel der Butylbenzole ersichtlich, dass unter den Isomeren, durchaus in Uebereinstimmung mit der Regel, das normale Butylbenzol den höchsten, das Tertiärbutylbenzol den niedrigsten Siedepunkt zeigt. Vergleicht man aber mit dem Butylbenzol die isomeren Kohlenwasserstoffe mit mehreren Seitenketten, so zeigt sich, dass der Siedepunkt mit der Zahl der Seitenketten wächst.

Tabelle IX.

	Siedepunkt				
Butylbenzol	180°				
Methylpropylbenzole	o 181—182°	m 176—177,5°	p 183—184°		
Diäthylbenzole	184°	181—182°	182—183°		
Dimethyläthylbenzole	1, 2, 4 189°	1, 3, 4 183—184°	1, 3, 5 185°	1, 4, 3 185°	1, 4, 2 186°
Tetramethylbenzole	1, 2, 3, 4 204°	1, 2, 3, 5 195—197°	1, 2, 4, 5 193—195°		

Die hier am Beispiel der Kohlenwasserstoffe mit 10 Kohlenstoffatomen erläuterte Regel gilt allgemein für die Kohlenwasserstoffe, welche sich vom Benzol ableiten.

4. Die bisherige Betrachtung der Siedepunkte isomerer Verbindungen hat den durch die verschiedene Verkettung der Kohlenstoffatome bedingten Isomerien gegolten. Auch für gewisse stellungsisomere Verbindungen hat sich die Flüchtigkeit in einfacher Weise abhängig von der Constitution gezeigt.

Vergleicht man die Siedepunkte isomerer Alkohole, welche sich bei gleichem Kohlenstoffskelet nur durch die Stellung der Hydroxylgruppe unterscheiden, so ergiebt sich die Regel, dass primäre Alkohole höher als secundäre, diese wiederum höher als tertiäre sieden.

Tabelle X.

	Siedepunkt		Siedepunkt
Propylalkohole:		$CH_3.(CH_2)_2.CH(OH).CH_3$.	118,5°
$CH_3.CH_2.CH_2(OH)$ . . .	97,4°	$CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2CH_3$	116,5°
$CH_3.CH(OH).CH_3$	81,3°	Hydroxymethylbutane:	
Hydroxypentane:		$(CH_3)_2:CH.CH_2.CH_2(OH)$.	131,5°
$CH_3.(CH_2)_3.CH_2(OH)$ . . .	137,8°	$CH_2(OH).CH(CH_3).CH_2.CH_3$	128°

	Siedepunkt		Siedepunkt
$(CH_3)_2:CH.CH(OH)CH_3$	112,5°	$CH_2(OH).CH(CH_3).(CH)_2.CH_3$	146,8°
$(CH_3)_2:C(OH).CH_2.CH_3$	102°	$(CH_3)_2:CH.CH_2.CH(OH).CH_3$	130—131°
Hydroxyhexane:		$(CH_3)_2:CH.CH(OH)CH_2CH_3$	127°
$CH_3.(CH_2)_4.CH_2(OH)$	156,5°	$(CH_3)_2:C(OH).(CH_2)_2.CH_3$	123°
$CH_3.(CH_2)_3.CH(OH)CH_3$	136°	Phenäthylole:	
$CH_3.(CH_2)_2.CH(OH).CH_2.CH_3$	135°	$C_6H_5.CH_2.CH_2(OH)$	212°
Hydroxy-3-Methylpentane:		$C_6H_5.CH(OH).CH_3$	202—204°
$(CH_3.CH_2)_2:CH.CH_2(OH)$	139—143°	Phenpropylole:	
$CH_3.CH(OH).CH(C_2H_5).CH_3$	134°	$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2(OH)$	235°
$(CH_3.CH_2)_2:C(OH).CH_3$	123°	$C_6H_5.CH_2.CH(OH).CH_3$	215°
Hydroxy-4-Methylpentane:		$C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_3$	212°
$CH_3)_2:CH.(CH_2)_2.CH_2(OH)$	150°		

Auch hier zeigen wiederum die Benzolderivate insofern eine Abweichung, als die Phenole, obwohl sie tertiäre Alkohole darstellen, im Allgemeinen nicht niedriger sieden als die isomeren Alkohole, welche die Hydroxylgruppe in der Seitenkette enthalten.

Aus der vorstehenden Tabelle ist noch zu ersehen, dass von zwei zusammengehörigen secundären Alkoholen derjenige niedriger siedet, bei welchem die Hydroxylgruppe mehr in die Mitte des Gesammtmolecüls gerückt erscheint. Eine völlig analoge Erscheinung zeigt sich, wenn man die Siedepunkte isomerer Aether, Ester oder Ketone vergleicht.

Tabelle XI.

	Siedepunkt		Siedepunkt
Aether:		$H.CO.(CH_2)_7CH_3$	198,1°
$CH_3.O.(CH_2)_3.CH_3$	70,3°	$CH_3.CO.O.(CH_2)_6.CH_3$	191,3°
$CH_3.CH_2.O.(CH_2)_2.CH_3$	63,6°	$CH_3.CH_2.CO.O.(CH_2)_5.CH_3$	—
$CH_3.O.(CH_2)_7.CH_3$	173°	$CH_3.(CH_2)_2.CO.O.(CH_2)_4.CH_3$	184,8°
$CH_3.CH_2.O.(CH_2)_6.CH_3$	166,6°	$CH_3.(CH_2)_3.CO.O.(CH_3)_3.CH_3$	185,8°
$CH_3.(CH_2)_2.O.(CH_2)_7.CH_3$	207,0°	$CH_3.(CH_2)_4.CO.O.(CH_2)_2.CH_3$	185,5°
$CH_3.(CH_2)_3.O.(CH_2)_6.CH_3$	205,7°	$CH_3.(CH_2)_5.CO.O.CH_2.CH_3$	187,1°
Ester:		$CH_3.(CH_2)_6.CO.O.CH_3$	192,9°
$H.CO.O.(CH_2)_3CH_3$	106,9°	Ketone:	
$CH_3.CO.O.(CH_2)_2.CH_3$	101,8°	$CH_3.CO.(CH_2)_3.CH_3$	127°
$CH_3.CH_2.CO.O.CH_2CH_3$	98,8°	$CH_3.CH_2.CO.(CH_2)_2.CH_3$	122—124°
$CH_3.(CH)_2.CO.O.CH_3$	102,3°	$CH_3.CO.CH_2.CH:(CH_3)_2$	115,5°
		$CH_3.CH_2.CO.CH:(CH_3)_2$	114°
		$CH_3.CO.(CH_2)_4.CH_3$	151—152°
		$CH_3.(CH_2)_2.CO.(CH_2)_2.CH_3$	144°

Ebenso wie für die Alkohole gilt auch für andere Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe die Regel, dass bei gleichem Kohlenstoffskelet die primären Verbindungen höher als die secundären und tertiären sieden. In Tabelle XII sind einige Amine, Mercaptane und Halogenverbindungen verzeichnet.

Tabelle XII.

	Siedepunkt		Siedepunkt
Amine:		$(CH_3)_2:CH.CH_2.CH_2Cl$	$100{,}9^0$
$CH_3.CH_2.CH_2(NH_2)$	49^0	$CH_2Cl.CH(CH_3).CH_2.CH_3$	$97—99^0$
$CH_3.CH(NH_2).CH_3$	$31{,}5^0$	$(CH_3)_2:CH.CHCl.CH_3$	91^0
$CH_3.(CH_2)_2.CH_2(NH_2)$	$75{,}5^0$	$(CH_3)_2:CCl.CH_2.CH_3$	86^0
$CH_3.CH_2.CH(NH_2).CH_3$	63^0	$CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$	119^0
$(CH_3)_2:CH.CH_2NH_2$	$68—69^0$	$CH_3.CHCl.CH_2Cl$	97^0
$(CH_3)_2:C(NH_2).CH_3$	$45{,}2^0$	$CH_3.CH_2.CHCl_2$	$85—87^0$
$C_6H_5.CH_2.CH_2(NH_2)$	$197—198^0$	$CH_3.CCl_2.CH_3$	$69{,}7^0$
$C_6H_5.CH(NH_2).CH_3$	$187{,}5^0$	$CH_3.CH_2.CH_2Br$	$70{,}8^0$
Mercaptane:		$CH_3.CHBr.CH_3$	$59—59{,}5^0$
$CH_3.CH_2.CH_2(SH)$	68^0	$CH_2Br.CH:CH_2$	$70—71^0$
$CH_3.CH(SH).CH_3$	$57—60^0$	$CH_3.CH:CHBr$	$59—60^0$
$CH_3.(CH_2)_2.CH_2(SH)$	$97—98^0$	$CH_3.CBr:CH_2$	48^0
$CH_3.CH_2.CH(SH).CH_3$	$84—85^0$	$CH_2Br.CH_2.CH_2.CH_2Br$	$188—190^0$
$(CH_3)_2:CH.CH_2(SH)$	88^0	$CH_3.CH_2.CHBr.CH_2Br$	166^0
$(CH_3)_2:C(SH).CH_3$	$65—67^0$	$CH_3.CHBr.CHBr.CH_3$	158^0
Halogenide:		$CH_3.(CH_2)_2.CH_2J$	$130{,}4—131{,}4^0$
$CH_3.CH_2.CH_2Cl$	$46{,}5^0$	$CH_3.CH_2.CHJ.CH_3$	$117—118^0$
$CH_3.CHCl.CH_3$	37^0	$CH_3.(CH_2)_4.CH_2J$	$181{,}4^0$
$CH_3.(CH_2)_3.CH_2Cl$	$106{,}6^0$	$CH_3.(CH_2)_3.CHJ.CH_3$	167^0
$CH_3.(CH_2)_2.CHCl.CH_3$	103^0	$CH_3.(CH_2)_2.CHJ.CH_2.CH_3$	$164—166^0$
$CH_3.CH_2.CHCl.CH_2.CH_3$	103^0		

Auch bei den Verbindungen der zuletzt besprochenen Gattungen bilden die aromatischen Verbindungen insofern eine Ausnahme, als die im Kern substituirten Verbindungen nicht durchweg niedriger sieden, als die in der Seitenkette substituirten, selbst wenn letztere primäre Verbindungen darstellen. So siedet z. B. das Benzylamin bei 185^0, also noch beträchtlich niedriger als die drei isomeren Toluidine, deren Siedepunkte für die Ortho- und Metaverbindung bei 197^0, für die Paraverbindung bei 198^0 liegen.

Bezüglich der Siedepunkte solcher Benzolderivate, welche sich nur durch die Stellung der Substituenten im Benzolkerne unterscheiden, lässt sich eine Regel nicht aufstellen. Die Siedepunktsunterschiede betragen überdies meist nur wenige Grade.

5. Wenn im Folgenden der Einfluss dargelegt werden soll, welchen

gewisse Atome oder Radicale auf die Flüchtigkeit der Verbindungen ausüben, so wird man daran festzuhalten haben, dass aus dem Vorausgegangenen hervorgeht, in wie hohem Grade die Flüchtigkeit eine constitutive Eigenschaft ist. Es wird sich also immer nur durch Vergleich geeignet constituirter Verbindungen ein Ergebniss erzielen lassen, dessen Verwerthung im allgemeineren Sinne auf ganz bestimmte Gattungen von Verbindungen beschränkt bleibt.

Stellt man die Siedepunkte sonst gleich constituirter Verbindungen der Paraffin- und Olefinreihe neben einander, so zeigt sich im Allgemeinen eine nahe Uebereinstimmung, wenn die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome nicht mit gewissen Atomen oder Radicalen verbunden sind, von denen alsbald die Rede sein wird

Tabelle XIII.

	Siedepunkt
Kohlenwasserstoffe:	
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$	1°
$CH_3.CH_2.CH{=}CH_2$	—5°
$CH_3.CH{=}CH.CH_3$	1°
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	36,5°
$CH_3.CH_2.CH_2.CH{=}CH_2$	39—40°
$CH_3.CH{=}CH.CH_2.CH_3$	36°
$(CH_3)_2:CH.CH_2.CH_3$	31°
$CH_2{=}C(CH_3).CH_2.CH_3$	31°
$(CH_3)_2:CH.CH{=}CH_2$	21°
Alkohole:	
$CH_3.CH_2.CH_2(OH)$	97,4°
$CH_2{=}CH.CH_2(OH)$	96,6°
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2(OH)$	117,6°
$CH_2{=}CH.CH_2.CH_2(OH)$	117°
$CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH)CH_3$	118,5°
$CH_3.CH{=}CH.CH(OH)CH_3$	115—116°
$CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_3$	116,5°
$CH_2{=}CH.CH(OH).CH_2.CH_3$	114—114,5°
Säuren:	
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$	185,4°
$CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CO_2H$	187—189°
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$	223,5°
$CH_3.CH_2.CH_2.CH{=}CH.CH_2.CO_2H$	226—228°

	Siedepunkt
Ester:	
$H.CO.O.CH_2.CH_2.CH_3$	81°
$H.CO.O.CH_2.CH{=}CH_2$	82°
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO.O.CH_2.CH_3$	144,6°
$CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CO.O.CH_2CH_3$	142—144°
Aether:	
$CH_3.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.CH_3$	90,7°
$CH_2{=}CH.CH_2.O.CH_2.CH{=}CH_2$	94,3°
Amine:	
$CH_3.CH_2.CH_2(NH_2)$	49,7°
$CH_2{=}CH.CH_2(NH_2)$	53,3°
$(CH_3.CH_2.CH_2)_2NH$	109,4—110,4°
$(CH_2{=}CH.CH_2)_2NH$	111°
$(CH_3.CH_2.CH_2)_3N$	156,5°
$(CH_2{=}CH.CH_2)_3N$	155—156°
Halogenide:	
$CH_3.CH_2.CH_2Cl$	46,5°
$CH_2{=}CH.CH_2Cl$	46°
$CH_3.CH_2.CH_2Br$	71°
$CH_2{=}CH.CH_2Br$	71°
$CH_3.CH_2.CH_2J$	102,4°
$CH_2{=}CH.CH_2J$	101°
$CH_3.CH_2.CHCl_2$	85—87°
$CH_2{=}CH.CHCl_2$	84,4°

Abweichend verhalten sich hier zunächst die aromatischen Verbindungen, deren Flüchtigkeit bei der Hydrirung beträchtlich zunimmt.

Tabelle XIV.

	Siedepunkt	
Benzol	80,4°	
Hexahydrobenzol	69—71°	
Toluol	111°	
Hexahydrotoluol	100—101°	
Naphtalin	218°	
Dekahydronaphtalin	173—180°	
Benzoësäure	249,2°	
Hexahydrobenzoësäure	232—233°	
	α	β
Naphtylamine	300°	294°
Ar-Tetrahydronaphtylamine	275°	275—277°
Ac-Tetrahydronaphtylamine	246,5°	249,5°

Eine fernere Abweichung zeigen diejenigen olefinischen Säuren, Aldehyde und Ketone, bei denen die Ketonylgruppe an einem der ungesättigten Kohlenstoffatome haftet. Dieselben sieden erheblich höher, als die zugehörigen gesättigten Verbindungen.

Tabelle XV.

	Siedepunkt		Siedepunkt
$CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$	162,3°	$CH_3.CH_2.CH_2.CHO$	74°
$CH_3.CH{=}CH.CO_2H$	185°	$CH_3.CH{=}CH.CHO$	104—105°
$CH_3.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$	177°	$(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CH_3$	115,5°
$CH_3.CH{=}C(CH_3).CO_2H$	198,5°	$(CH_3)_2C{=}CH.CO.CH_3$	129,5—130°
$(CH_3)_2:CH.CH_2.CO_2H$	176,3°		
$(CH_3)_2:C{=}CH.CO_2H$	195°		

Nur die Acrylsäure und das Acroleïn zeigen nahezu übereinstimmende Siedepunkte mit den gesättigten Verbindungen. Propionsäure siedet bei 140,7°, Acrylsäure bei 140°, Propionaldehyd bei 48,8° und Acroleïn bei 52,4°.

Entgegengesetzt wie die Ketonylgruppe wirkt Halogen. Wenn eine olefinische Verbindung an einem ungesättigten Kohlenstoffatome ein Halogen gebunden enthält, so siedet sie erheblich niedriger als die zugehörige, paraffinische Verbindung. Diese Erscheinung dürfte im Zusammenhange mit der schon früher erörterten Regel stehen, dass secundäre Halogenide flüchtiger als primäre sind. Sabanajew[1]) hat durch Vergleich entsprechender Halogensubstitutionsproducte des Aethans und Aethylens festgestellt, dass die Chlorderivate des ersteren um 30° höher sieden als die des letzteren. Bei den Bromverbindungen beträgt die Differenz 23°, bei den Jodverbindungen 16°. Es giebt hierzu folgende Tabelle:

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. 12, 48.

Tabelle XVI.

	Siedepunkt	Differenz		Siedepunkt	Differenz
C_2H_5Cl	12^0	$29—30^0$	$H_3C—CHBr_2$ . . .	$110—112^0$	$52—24^0$
C_2H_3Cl	$—17—18^0$		$H_2C{=}CBr_2$	88^0	
$ClH_2C—CH_2Cl$ . .	85^0	30^0	$BrH_2C—CHBr_2$.	186^0	$23—24^0$
$ClHC{=}CHCl$ . .	55^0		$BrHC{=}CBr_2$ . . .	$162—163^0$	
$H_3C—CHCl_2$ . . .	58^0	$25—26^0$	$H_3C—CHBrCl$ . .	85^0	23^0
$H_2C{=}CCl_2$	$32—33^0$		$H_2C{=}CBrCl$ . . .	62^0	
$ClH_2C—CHCl_2$ . .	115^0	28^0	$BrH_2C—CHBrCl$.	163^0	$21—22^0$
$ClHC{=}CCl_2$ . . .	87^0		$BrHC{=}CBrCl$ . .	$141—142^0$	
$Cl_2HC—CHCl_2$ . .	147^0	30^0	$ClH_2C{=}CH_2Br$ . .	106^0	$23—26^0$
$Cl_2C{=}CCl_2$	117^0		$ClHC—CHBr$ . .	$80—83^0$	
C_2H_5Br	39^0	$23—24^0$	C_2H_5J	72^0	16^0
C_2H_2Br	$15—16^0$		C_2H_3J	56^0	
$BrH_2C—CH_2Br$.	130^0	$21—24^0$			
$BrHC{=}CHBr$ . .	$106—109^0$				

Bei kohlenstoffreicheren Verbindungen ist die Differenz zwar geringer, doch sieden auch hier, wie die Beispiele in Tabelle XVII zeigen, die ungesättigten Verbindungen stets niedriger als die gesättigten.

Tabelle XVII.

	Siedepunkt		Siedepunkt
$CH_3.CH_2.CH_2Cl$	$46{,}6^0$	$CH_3.CHBr.CH_3$	$59—59{,}5^0$
$CH_3.CH{=}CHCl$	$35—36^0$	$CH_3.CBr{=}CH_2$	$47—48^0$
$CH_2Cl.CHCl.CH_3$	$96{,}8^0$	$CH_3.CHJ.CH_3$	$89{,}5^0$
$CHCl{=}CCl.CH_3$	75^0	$CH_3.CJ{=}CH_2$	82^0
$(CH_3)_2.CH.CH_2Cl$	$68{,}5^0$		
$(CH_3)_2.C{=}CHCl$	$62—65^0$		

Die Verbindungen der Acetylenreihe sieden beträchtlich höher als diejenigen der Aethanreihe. Diese Erscheinung ist auffallend gegenüber der Thatsache, dass im Allgemeinen die Aethylenverbindungen nicht weniger flüchtig als die gesättigten sind.

Tabelle XVIII.

	Siedepunkt		Siedepunkt
Kohlenwasserstoffe:		Alkohole:	
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$ . . .	1^0	$CH_3.CH_2.CH_2(OH)$ . . .	$97{,}4^0$
$CH_3.CH_2.C{\equiv}CH$	18^0	$CH{\equiv}C.CH_2(OH)$	115^0
$CH_3.C{\equiv}C.CH_3$	$27—28^0$	Säuren:	
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	$36{,}5^0$	$CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$ . .	$162{,}3^0$
$CH_3.CH_2.CH_2.C{\equiv}CH$ . .	$48—49^0$	$CH_3.C{\equiv}C.CO_2H$	203^0
$CH_3.CH_2.C{\equiv}C.CH_3$ . .	$55{,}5—56^0$	$CH_3.(CH_2)_4.CO_2H$	205^0
		$CH_3.(CH_2)_2.C{\equiv}C.CO_2H$.	über 228^0

Besonders regelmässig steigt der Siedepunkt beim Uebergang einer Propylverbindung in die Propargylverbindung. Die Differenz beträgt circa 19°.

Tabelle XIX.

	Siedepunkt	Differenz	Siedepunkt	
$C_2H_5.CH_2(OH)$	97,4°	17,6°	115°	$C_2H.CH_2(OH)$
$CH_3.O.CH_2.C_2H_5$ . .	38,9°	22,6°	61,5°	$CH_3.O.CH_2.C_2H$
$CH_3.CO.O.CH_2.C_2H_5$	101°	23°	124°	$CH_3.CO.O.CH_2.C_2H$
$CH_3.CH_2.O.CO.C_2H_5$	98°	20°	118°	$CH_3.CH_2.O.CO.C_2H$
$C_2H_5.CH_2Cl$	46,5°	18,5°	65°	$C_2H.CH_2Cl$
$C_2H_5.CH_2Br$	71°	18°	89°	$C_2H.CH_2Br$

6. Der Einfluss, welchen die Substitution von Wasserstoff in einer Verbindung durch Halogene auf die Flüchtigkeit der Verbindung ausübt, ist nach mehrfacher Richtuug festgestellt worden. Henry[1]) hat darauf hingewiesen, dass beim Eintritt des ersten Chloratoms in eine Methylgruppe sich der Siedepunkt um etwa 60° erhöht, dass dagegen beim Eintritt des zweiten und dritten Chloratoms die Flüchtigkeit nur noch sehr wenig vermindert wird. Er giebt hierfür folgende Beispiele:

Tabelle XX.

	Siedepunkt		Siedepunkt
$CH_3.CH_3$	perm. Gas	$CH_3.COH$	21°
$CH_3.CH_2Cl$	10°	$CH_2Cl.COH$	85°
$CH_3.CHCl_2$	60°	$CHCl_2.COH$.	88°
$CH_3.CCl_3$	75°	$CCl_3.COH$	96°
$CH_3.CO_2H$	118°	$C_6H_5.CH_3$	111°
$CH_2Cl.CO_2H$	185°	$C_6H_5.CH_2Cl$	176°
$CHCl_2.CO_2H$	194°	$C_6H_5.CHCl_2$	208°
$CCl_3.CO_2H$	195—200°	$C_6H_5.CCl_3$	217°
$CH_3.COCl$	55°	$CH_3.CO.OC_2H_5$	74°
$CH_2Cl.COCl$	105°	$CH_2Cl.CO.OC_2H_5$	143°
$CHCl_2.COCl$	—	$CHCl_2.CO.OC_2H_2$	156°
$CCl_3.COCl$	118°	$CCl_3.CO.OC_2H_5$	164°
$CH_3.CO.CH_3$	56°	$CH_3.CO.CHCl_2$	118°
$CH_3.CO.CH_2Cl$	118°		

Als bemerkenswerthe Ausnahme führt Henry die Chlorderivate des Acetonitrils an, bei welchen der Siedepunkt mit steigendem Chlorgehalt fällt:

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. 6, 734, 962.

	Siedepunkt		Siedepunkt
$CH_3.CN$	81—82°	$CHCl_2.CN$	112—113°
$CH_2Cl.CN$	123—124°	$CCl_3.CN$	83—84°

Staedel[1]) hat insbesondere die Siedepunkte der gechlorten Aethane unter einander verglichen und dieselben in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle XXI.

I. Uebergang von CH_3 in CH_2Cl.

	$CH_3.CH_2Cl$	$CH_2Cl.CH_2Cl$	Differenz
Siedepunkt	12°	84°	72°
	$CH_3.CHCl_2$	$CH_2Cl.CHCl_2$	
Siedepunkt	58°	114°	56°
	$CH_3.CCl_3$	$CH_2Cl.CCl_3$	
Siedepunkt	74°	128°	54°

II. Uebergang von CH_2Cl in $CHCl_2$.

	$CH_2Cl.CH_3$	$CHCl_2.CH_3$	Differenz
Siedepunkt	12°	58°	46°
	$CH_2Cl.CH_2Cl$	$CHCl_2.CH_2Cl$	
Siedepunkt	84°	114°	30°
	$CH_2Cl.CHCl_2$	$CHCl_2.CHCl_2$	
Siedepunkt	114°	147°	33°
	$CH_2Cl.CCl_3$	$CHCl_2.CCl_3$	
Siedepunkt	128°	158°	30°

III. Uebergang von $CHCl_2$ in CCl_3.

	$CHCl_2.CH_3$	$CCl_3.CH_3$	Differenz
Siedepunkt	58°	74°	16°
	$CHCl_2.CH_2Cl$	$CCl_3.CH_2Cl$	
Siedepunkt	114°	128°	14°
	$CHCl_2.CHCl_2$	$CCl_3.CHCl_2$	
Siedepunkt	147°	158°	11°
	$CHCl_2.CCl_3$	$CCl_3.CCl_3$	
Siedepunkt	158°	182°	24°

Ueber den Einfluss, den der Eintritt von Brom in Chlor- und Bromäthane und in Chlor- und Bromäthylene ausübt, hat Denzel[2]) eine Tabelle aufgestellt. Danach beträgt die Erhöhung des Siedepunktes je nach der Stelle, an welcher die Substitution erfolgt, circa 75° oder circa 39°.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 746. — [2]) Liebig's Annalen **195**, 215.

Tabelle XXII.

	Siedepunkt	Differ.		Siedepunkt	Differ.
$CH_3 . CH_2Cl$	12°	73°	$CH_2{=}CHCl$	—18°	80°
$CH_3 . CHBrCl$	85°	39°	$CH_2{=}CBrCl$	62°	80°
$CH_3 . CBr_2Cl$	124°	77°	$CHBr{=}CBrCl$	142°	
$CH_2Br . CBr_2Cl$	201°	39°	$CH_2{=}CCl_2$	37°	79°
$CHBr_2 . CBr_2Cl$	240°		$CHBr{=}CCl_2$	116°	79°
$CH_3 . CHCl_2$	58°	40°	$CBr_2{=}CCl_2$	195°	
$CH_3 . CBrCl_2$	98°	80°	$CH_2{=}CHBr$	18°	73°
$CH_2Br . CBrCl_2$	178°	39°	$CH_2{=}CBr_2$	91°	72°
$CHBr_2 . CBrCl_2$	217°		$CHBr{=}CBr_2$	163°	
$CH_3 . CH_2Br$	38°	72°			
$CH_3 . CHBr_2$	110°				

Derselbe Autor hat auch die Siedetemperaturen der entsprechenden Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Aethans und Aethylens mit einander verglichen und hat gefunden, dass, wenn ein Chloratom in diesen Verbindungen durch ein Bromatom ersetzt wird, der Siedepunkt um circa 25° steigt. Er giebt hierfür die folgenden Beispiele:

Tabelle XXIII.

	Siedepunkt	Differ.		Siedepunkt	Differ.
C_2H_5Cl	12°	27°	$CH_3 . CBrCl_2$	99°	25°
C_2H_5Br	39°		$CH_3 . CBr_2Cl$	124°	
$CH_3 . CHCl_2$	58°	27°	$CH_2{=}CCl_2$	37°	25°
$CH_3 . CHBrCl$	85°		$CH_2{=}CBrCl$	62°	
$CH_3 . CCl_3$	75°	27°	$CHBr{=}CCl_2$	116°	0
$CH_3 . CBrCl_2$	99°		$CHBr{=}CBrCl$	142°	
$CH_3 . CHBrCl$	85°	25°			
$CH_3 . CHBr_2$	110°				

Obwohl hier zweifellos eine Gesetzmässigkeit obwaltet, so entspricht doch bei fast allen übrigen Halogene enthaltenden Verbindungen der Ersetzung eines Chloratoms durch ein Bromatom eine etwas geringere Steigerung des Siedepunktes, die ungefähr 22,5° beträgt. Ich habe diese Regel bei Halogenverbindungen der verschiedensten Art bestätigt gefunden und lasse zum Beweise dessen eine umfangreiche Tabelle folgen:

Tabelle XXIV.

	Siedepunkt	Differ.		Siedepunkt	Differ.
$CH_3 . CH_2 . CH_2Cl$	46,5°	25,5°	$CH_3 . CHCl . CH_3$	37°	24°
$CH_3 . CH_2 . CH_2Br$	71°		$CH_3 . CHBr . CH_3$	61°	

	Siedep.	Differ.
$CH_3.CH:CHCl$	35^0	24^0
$CH_3.CH:CHBr$	59^0	
$CH_3.CCl:CH_2$	23^0	25^0
$CH_3.CBr:CH_2$	48^0	
$CH_2Cl.CH:CH_2$	46^0	24^0
$CH_2Br.CH:CH_2$	70^0	
$CH:C.CH_2Cl$	65^0	24^0
$CH:C.CH_2Br$	89^0	
$CH_3.CH_2.CHCl_2$	85^0	$2.22,5^0$
$CH_3.CH_2.CHBr_2$	130^0	
$CH_3.CCl_2.CH_3$	70^0	$2.22,5^0$
$CH_3.CBr_2.CH_3$	115^0	
$CH_3.CHCl.CH_2Cl$	97^0	$2.22,5^0$
$CH_3.CHBr.CH_2Br$	141^0	
$CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$	119^0	$2.22,5^0$
$CH_2Br.CH_2.CH_2Br$	164^0	
$CH_2Cl.CCl:CH_2$	94^0	$2.23,5^0$
$CH_2Br.CBr:CH_2$	$140—143^0$	
$CH_2Cl.CH:CHCl$	106^0	$2.22,5^0$
$CH_2Br.CH:CHBr$	$151—152^0$	
$CH_3.CCl:CHCl$	75^0	2.27^0
$CH_3.CBr:CHBr$	$127—131^0$	
$CH_3.CHCl.CHCl_2$	140^0	3.20^0
$CH_3.CHBr.CHBr_2$	$200—201^0$	
$CH_3.CCl_2.CH_2Cl$	123^0	$3.22,5^0$
$CH_3.CBr_2.CH_2Br$	$190—191^0$	
$CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$	158^0	3.21^0
$CH_2Br.CHBr.CH_2Br$	$219—221^0$	
$CH_3.(CH_2)_2.CH_2Cl$	$77,6^0$	$22,2^0$
$CH_3.(CH_2)_2.CH_2Br$	$99,8^0$	
$(CH_3)_2:CH.CH_2Cl$	69^0	23^0
$(CH_3)_2:CH.CH_2Br$	92^0	
$CH_3.(CH_2)_3.CH_2Cl$	$106,5^0$	$22,5^0$
$CH_3.(CH_2)_3.CH_2Br$	129^0	
$(CH_3)_2:CH.CH_2.CH_2Cl$	100^0	$20,5^0$
$(CH_3)_2:CH.CH_2.CH_2Br$	$120,5^0$	
${CH_3 \atop C_2H_5}>CH.CH_2Cl$	97^0	22^0
${CH_3 \atop C_2H_5}>CH.CH_2Br$	119^0	
$CH_3.CHCl.CH:(CH_3)_2$	91^0	23^0
$CH_3.CHBr.CH:(CH_3)_2$	114^0	

	Siedep.	Differ.
$(CH_3)_2:CCl.CH_2.CH_3$	86^0	$22,5^0$
$(CH_3)_2:CBr.CH_2.CH_3$	$108,5^0$	
C_6H_5Cl	132^0	23^0
C_6H_5Br	155^0	
	o m p	
$C_6H_4Cl_2$	179^0 172^0 173^0	2.23^0
$C_6H_4Br_2$	224^0 219^0 218^0	
	1,3,5 1,2,4	
$C_6H_3Cl_3$	208^0 213^0	3.22^0
$C_6H_3Br_3$	278^0 275^0	
	1,3,4,5	
$C_6H_2Cl_4$	246^0	4.21^0
$C_6H_2Br_4$	329^0	
$C_6H_5.CH_2Cl$	176^0	24^0
$C_6H_5.CH_2Br$	200^0	
$CH_2Cl.CH_2(OH)$	128^0	20^0
$CH_2Br.CH_2(OH)$	148^0	
$CHCl_2.CHO$	90^0	2.26^0
$CHBr_2.CHO$	142^0	
$CCl_3.CHO$	97^0	3.25^0
$CBr_3.CHO$	172^0	
$CH_3.COCl$	55^0	26^0
$CH_3.COBr$	81^0	
$CH_2Cl.CO_2H$	186^0	22^0
$CH_2Br.CO_2H$	208^0	
$CH_2Cl.COCl$	105^0	22^0
$CH_2Cl.COBr$	} 127^0	
$CH_2Br.COCl$	}	22^0
$CH_2Br.COBr$	149^0	
$CHCl_2.CO_2H$	$189—191^0$	$2.21,5^0$
$CHBr_2.CO_2H$	$232—234^0$	
$CHCl_2.CO_2C_2H_5$	156^0	2.19^0
$CHBr_2.CO_2C_2H_5$	194^0	
$CCl_3.CO_2C_2H_5$	164^0	3.20^0
$CBr_3.CO_2C_2H_5$	225^0	
$C_6H_5.COCl$	199^0	21^0
$C_6H_5.COBr$	220^0	
	o m	
$Cl.C_6H_4.NH_2$	207^0 230^0	22^0
$Br.C_6H_4.NH_2$	229^0 252^0	

Für die Siedepunkte der Jodverbindungen lässt sich die analoge Regelmässigkeit mit gleicher Schärfe und Genauigkeit wie bei den Bromverbindungen nicht nachweisen, besonders deshalb, weil die Jodverbindungen zum grössten Theile nicht unzersetzt flüchtig sind. Gleichwohl ersieht man aus der folgenden Tabelle, dass beim Uebergange eines Chloratoms in ein Jodatom der Siedepunkt um ungefähr 50^0 steigt:

Tabelle XXV.

	Siedepunkt	Diff.		Siedepunkt	Diff.
C_2H_5Cl	12,5°	49,5°	$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>CH.CH_2Cl$	97°	48°
C_2H_5J	72°		$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_2\end{matrix}>CH.CH_2J$	145°	
$CH_3.CH_2.CH_2Cl$	46,5°	55,5°	$CH_3.(CH_2)_2.CHCl.CH_3$	103°	42°
$CH_3.CH_2.CH_2J$	102°		$CH_3.(CH_2)_2.CHJ.CH_3$	145°	
$(CH_3)_2:CHCl$	37°	53°	$(CH_3)_2:CH.CHCl.CH_3$	91°	48°
$(CH_3)_2:CHJ$	90°		$(CH_3)_2:CH.CHJ.CH_3$	139°	
$CH_2Cl.CH:CH_2$	46°	55°	$(CH_3)_2:CCl.CH_2.CH_3$	86°	42°
$CH_3J.CH:CH_2$	101°		$(CH_3)_2:CJ.CH_2.CH_3$	128°	
$CH_3.(CH_2)_2.CH_2Cl$	77,5°	42,5°	$CH_3.(CH_2)_4.CH_2Cl$	86°	49°
$CH_3.(CH_2)_2.CH_2J$	120°		$CH_3.(CH_2)_4.CH_2J$	128°	
$(CH_3)_2:CH.CH_2Cl$	69°	52°	C_6H_5Cl	135°	5'3°
$(CH_3)_2:CH.CH_2J$	121°		C_6H_5J	185°	
$(CH_3)_3CCl$	50°	49°	$C_6H_4Cl_2$	172° 173°	2.54°
$(CH_3)_3CJ$	99°		$C_6H_4J_2$	284° 279°	
$CH_3.(CH_3)_3.CH_2Cl$	106,5°	49°	$CH_3.COCl$	55°	53°
$CH_3.(CH_2)_3.CH_2J$	155,5°		$CH_3.COJ$	108°	
$(CH_3)_2:CH.CH_2.CH_2Cl$	100°	48°	$CH_3.CH_2.COCl$	80°	47°
$(CH_3)_2:CH.CH_2.CH_2J$	148°		$CH_3.CH_2.COJ$	127°	

Die Substitution von Wasserstoff durch Fluor scheint ohne Einfluss auf die Flüchtigkeit der Verbindungen zu sein. In der aliphatischen Reihe lässt sich diese Regel aus Mangel an geeignetem Beobachtungsmaterial nicht prüfen. Tabelle XXVI enthält einige Beispiele aus der aromatischen Reihe.

Tabelle XXVI.

	Siedepunkt		Siedepunkt
C_6H_6	80,4°	C_6H_5Cl	132°
C_6H_5F	85°	$F.C_6H_4.Cl$	130—131°
$C_6H_5.CH_3$	111°	$C_6H_5.Br$	155°
(1, 4) $F.C_6H_4.CH_3$	116—117°	$F.C_6H_4.Br$	152—153°
$C_6H_5.NH_2$	183,7°		
(1, 4) $F.C_6H_4.NH_2$	185—189°		

7. Wenn auch oben gezeigt worden ist, dass die Siedepunkte isomerer Alkohole beträchtlich differiren je nach der Stellung, welche die Hydroxylgruppe im Molecül einnimmt, wenn demgemäss auch die Substitution von Wasserstoff durch Hydroxyl den Siedepunkt in verschiedenem Maasse beeinflussen muss, je nachdem ein primäres, secundäres oder tertiäres Wasserstoffatom ersetzt wird, so sind doch diese Differenzen geringfügig gegenüber der Gesammterhöhung, welche der Siedepunkt einer Verbindung ganz allgemein erfährt, wenn ein Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird. Es steht daher mit den früheren Ausführungen keineswegs im Widerspruch, wenn durch die folgenden Beispiele

gezeigt werden soll, dass die Substitution eines Wasserstoffatomes durch eine Hydroxylgruppe eine Erhöhung des Siedepunktes um etwa 100^0 bewirkt.

Tabelle XXVII.

I. Uebergang eines Kohlenwasserstoffes in einen Alkohol.

	Siedepunkt	Diff.		Siedepunkt	Diff.
$CH_3.(CH_2)_2.CH_3$	1^0	$115{,}9^0$	C_6H_6	82^0	101^0
$CH_3.(CH_2)_2.CH_2(OH)$.	$116{,}9^0$		$C_6H_5(OH)$	183^0	
$(CH_3)_3:CH$	-17^0	100^0	$C_6H_5.CH_3$	111^0	95^0
$(CH_3)_3:C(OH)$	$83-84^0$		$C_6H_5.CH_2(OH)$	206^0	

II. Uebergang eines einwerthigen Alkohols in einen mehrwerthigen.

	Siedepunkt	Diff.		Siedepunkt	Diff.
$CH_3.CH_2(OH)$	78^0	$119{,}5^0$	$C_6H_5(OH)$	183^0	93^0
$CH_2(OH).CH_2(OH)$ . . .	$197{,}5^0$		$(1,3)\,C_6H_4(OH)_2$ . .	276^0	
$CH_3.CH_2.CH_2(OH)$ . . .	$97{,}5^0$	101^0	$C_6H_5.CH_2(OH)$ . .	200^0	
$CH_3.CH(OH).CH_2(OH)$.	181^0 } $198{,}5^0$		$(1,3)\,C_6H_4(OH).CH_2(OH)$	ca. 300^0	100^0
$CH_2(OH).CH_2.CH_2(OH)$.	216^0 } i. Mittel	$91{,}5^0$			
$CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)$	290^0				

III. Uebergang eines Aldehyds in eine Säure.

	Siedepunkt	Diff.		Siedepunkt	Diff.
$CH_3.COH$	21^0	97^0	$C_6H_5.COH$	179^0	71^0
$CH_3.CO(OH)$	118^0		$C_6H_5.CO(OH)$	250^0	
$CH_3.CH_2COH$	49^0	92^0			
$CH_3.CH_2CO(OH)$ . . .	141^0				

IV. Uebergang eines Kohlenwasserstoffhalogenids in das Halogenhydrin des entsprechenden Glycols oder Glycerins.

	Siedepunkt	Diff.		Siedepunkt	Diff.
$CH_2Br.CH_3$	39^0	89^0	$CH_3.CHCl.CH_3$	37^0	90^0
$CH_2Br.CH_2(OH)$ . . .	148^0		$CH_3.CHCl.CH_2(OH)$ . .	127^0	103^0
$CH_2Cl.CHCl.CH_3$ . . .	97^0	85^0	$CH_2(OH).CHCl.CH_2(OH)$	230^0	
$CH_2Cl.CHCl.CH_2(OH)$	182^0				

8. Die Substitution eines Wasserstoffatomes durch eine Methylgruppe kann je nach dem Charakter des ersetzten Wasserstoffatomes in verschiedenem Sinne auf die Flüchtigkeit der entstehenden Verbindung einwirken. Aus den im zweiten Capitel gegebenen Darlegungen über die

Siedepunkte homologer Reihen ergiebt sich, dass der Ersatz eines primären Wasserstoffatomes durch das Radical Methyl im Allgemeinen den Siedepunkt um eine constante Grösse, nämlich 19 bis 20⁰, erhöht. In einigen Verbindungsreihen ist der Werth etwas höher, in anderen niedriger. Da sich die dort angeführten Beispiele auf normale Verbindungsreihen beschränken, so sollen die in der folgenden Tabelle enthaltenen Beispiele die allgemeinere Gültigkeit der Regel bestätigen:

Tabelle XXVIII.

	Siedepunkt	Diff.
Alkohole:		
${CH_3 \atop CH_3}>CH.CH_2(OH)$ . .	108,4⁰	
${CH_3 \atop CH_3.CH_2}>CH.CH_2(OH)$	128⁰	19,6⁰
${CH_3 \atop CH_3.CH_2.CH_2}>CH.CH_2$ (OH)	146,8⁰	18,8⁰
${CH_3 \atop CH_3}>C(OH).CH_3$ . . .	82,9⁰	
${CH_3 \atop CH_3.CH_2}>C(OH).CH_3$.	102⁰	19,1⁰
${CH_3.CH_2 \atop CH_3.CH_2}>C(OH).CH_3$.	123⁰	21⁰
${CH_3.CH_2 \atop CH_3.CH_2}>C(OH).CH_2$. CH_3	41⁰	18⁰
Säuren:		
${CH_3 \atop CH_3}>CH.CO_2H$	155,5⁰	
${CH_3 \atop CH_3CH_2}>CH.CO_2H$ . .	177⁰	21,5⁰
${CH_3 \atop CH_3.CH_2.CH_2}>CH.CO_2H$	193⁰	16⁰

	Siedepunkt	Diff.
$(CH_3)_3 : C.CO_2H$	163,7⁰	
${(CH_3)_2 \atop CH_3.CH_2}>C.CO_2H$	187⁰	23,3⁰
${CH_3 \atop (CH_3.CH_2)_2}>C.CO_2H$	207⁰	20⁰
Aether:		
${CH_3 \atop CH_3}>CH.O.CH<{CH_3 \atop CH_3}$	69⁰	
${CH_3 \atop CH_3.CH}>CH.O.CH<{CH_3 \atop CH_2.CH_3}$	120⁰	2.25,5⁰
Ester:		
$CH_3.CO.O.CH<{CH_3 \atop CH_3}$	91⁰	
$CH_3.CO.O.CH<{CH_3 \atop CH_2.CH_3}$ . .	112⁰	21⁰
$CH_3.CO.O.CH<{CH_2CH_3 \atop CH_2CH_3}$ . . .	132⁰	20⁰
Ketone:		
$CH_3.CO.CH<{CH_3 \atop CH_3}$	95⁰	
$CH_3.CO.CH<{CH_3 \atop CH_2.CH_3}$ . . .	118⁰	23⁰
$CH_3.CO.CH<{CH_2.CH_3 \atop CH_2.CH_3}$ . . .	138⁰	20⁰

Tritt die Methylgruppe an Stelle eines secundären oder tertiären Wasserstoffatomes, so ist die Siedepunktserhöhung viel geringer, besonders im letzteren Falle. Das ergiebt sich schon aus den im dritten Abschnitte behandelten Beziehungen zwischen Flüchtigkeit und Kohlenstoffverkettung. So fällt z. B. der Siedepunkt des Isopropylalkohols, $CH_3.CH(OH).CH_3$ (82,85⁰), mit demjenigen des Trimethylcarbinols, $(CH_3)_3 : C(OH)$ (82,94⁰), fast zusammen.

In demselben Abschnitte ist dargethan worden, dass die isomeren aromatischen Kohlenwasserstoffe um so höher sieden, je grösser die Zahl der Seitenketten ist. Da nun diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche nur eine Seitenkette enthalten, bei der Substitution eines primären Wasserstoffatomes durch die Methylgruppe die normale Siedepunktserhöhung zeigen (s. Tabelle VII), so muss also der Ersatz eines Benzolwasserstoffatomes durch Methyl mit einer beträchtlich grösseren Verminderung der

Flüchtigkeit verknüpft sein. In Tabelle XXIX sind die Siedepunkte aller Kohlenwasserstoffe verzeichnet, welche sich als Methylsubstitutionsproducte des Benzols darstellen. Die mittlere Differenz für den Eintritt je eines Methyls in den Benzolkern beträgt danach etwa 30°.

Tabelle XXIX.

	Schmelzpunkt			Mittelwerthe	Differenz
C_6H_5	80,4°			80,4°	
					30,6°
$C_6H_5(CH_3)$	111°			111°	
	o	m	p		28,3°
$C_6H_4(CH_3)_2$	141°	139°	138°	139,3°	
	1,2,3	1,2,4	1,3,5		30,4°
$C_6H_3(CH_3)_3$	175°	170°	164°	169,7°	
	1,2,3,4	1,2,3,5	1,2,4,5		28°
$C_6H_2(CH_3)_4$	204°	196°	193°	197,7°	
					32,3°
$C_6H(CH_3)_5$	230°			230°	
					34°
$C_6(CH_2)_6$	264°			264°	

Wird ein Wasserstoffatom, welches mit Stickstoff verbunden ist, durch die Methylgruppe ersetzt, so erhöht sich bei der Entstehung eines secundären Amins der Siedepunkt um etwa 12°, bei der Entstehung einer tertiären Base dagegen entweder sehr wenig, oder er vermindert sich sogar um einige Grade. Diese Erscheinung ist offenbar ganz analog derjenigen, die sich bei der Substitution von primärem, secundärem und tertiärem Wasserstoff zeigt, welcher an Kohlenstoff haftet.

Tabelle XXX.

	Siedepunkt	Diff.		Siedepunkt			Diff.
CH_3NH_2	—6°	13,2°	$C_6H_5.NH_2$	183°			9°
$CH_3.NH.CH_3$	7,2°		$C_6H_5.NH.CH_3$	192°			
$CH_3.CH_2.NH_2$	18,7°	15,3°		o	m	p	
$CH_3.CH_2.NH.CH_3$	34°		$CH_3.C_6H_4.NH_2$	197°	197°	198°	10°
			$CH_3.C_6H_4.NH.CH_3$	207°	207°	208°	

	Siedepunkt				Siedepunkt
$(CH_3)_2NH$	7,2°			$C_6H_5.NH.CH_2.CH_3$	206°
$(CH_3)_2N.CH_3$	3,2—3,8°			$C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_3$	201°
$(CH_3.CH_2)_2NH$	55,5°			$C_6H_5.NH.CH.CH_2:(CH_3)_2$	242°
$(CH_3.CH_2)_2N.CH_3$	63°			$C_6H_5.N(CH_3).CH.CH_2:(CH_3)_2$	234—236°
$C_6H_5.NH.CH_3$	192°				
$C_6H_5.N:(CH_3)_2$	192°			$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NH$	106°
	o	m	p		
$CH_3.C_6H_4.NH.CH_3$	207°	207°	208°	$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>N.CH_3$	107°
$CH_3.C_6H_4.N:(CH_3)_2$	183°(?)	208°	208°		

Wenn Hydroxylwasserstoff durch die Methylgruppe ersetzt wird, so fällt der Siedepunkt um etwa 60°. Diese Erscheinung steht im Zusammenhange mit dem Gesetze, nach welchem sich die Siedepunkte der Aether und Ester regeln. Dasselbe soll den Gegenstand des folgenden Abschnittes bilden.

9. Beketow[1]) und Berthelot[2]) haben das Gesetz aufgestellt, dass, wenn zwei Verbindungen sich unter Wasserabspaltung vereinigen, der Siedepunkt der entstehenden Verbindung sich aus der Summe der Siedepunkte der Componenten, vermindert um einen nahezu constanten Werth von ca. 120°, berechnet. Dieses Gesetz gilt allgemein, soweit es sich um die Bildung von Estern handelt; dagegen scheint die Grösse, welche bei der Bildung gemischter Aether in Abzug zu bringen ist, keineswegs constant zu sein, vielmehr mit wachsendem Moleculargewicht der Alkyle abzunehmen. Zunächst mögen zwei Beispiele das Gesetz erläutern.

I.	Essigsäure siedet bei	118°
	Aethylalkohol siedet bei	78,5°
	Summa	196,5°
	Essigsäureäthylester siedet bei	77°
	Differenz	119,5°
II.	Aethylalkohol siedet bei	78,5°
	Aethylalkohol „ „	78,5°
	Summa	157°
	Aethyläther siedet bei	35°
	Differenz	122°

Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung von Estern und Aethern aus verschiedenartigen Säuren und Alkoholen.

Tabelle XXXI.

A. Säureester.

Säure	Sdp.	Alkohol	Sdp.	Summe	Sdp. d. Esters	Diff.
n-Buttersäure	162,3°	Methyl . .	66°	228,3°	102,3°	126°
i-Valeriansäure	176,3°	i-Propyl . .	82,8°	259,1°	142°	117,1°
α-Crotonsäure	185°	Aethyl . .	78,5°	263,5°	142,5°	121°
Chloressigsäure	185°	Aethyl . .	78,5°	263,5°	143,5°	120°
Bromessigsäure	208°	i-Amyl . .	131,6°	339,6°	207°	132,6°
Lävulinsäure	239°	Methyl . .	66°	305°	191°	114°
Propionsäure	140,7°	Benzyl . .	204,7°	345,4°	220°	125,4°
Essigsäure	118,1°	Phenyl . .	181,5°	299,6°	193,6°	106°
Benzoësäure	249°	Allyl . . .	96,6°	345,6°	228°	117,6°
Hexahydrobenzoësäure .	232°	Methyl . .	66°	298°	180°	118°
n-Octylsäure	237°	n-Octyl . .	195,5°	432,5°	305,9°	126,6°

[1]) Ueber einige Fälle der chemischen Paarung und allgemeine Bemerkungen über diese Erscheinung. Petersburg 1853, S. 93. — [2]) Ann. chim. phys. [3] 48, 323.

B. Alkyläther.

Alkohol	Sdp.	Alkohol	Sdp.	Summe	Sdp. d. Aethers	Diff.
Methyl	66°	Methyl	66°	132°	—23,6°	155,6°
Aethyl	78,5°	Methyl	66°	144,5°	10,8°	133,7°
Aethyl	78,5°	Aethyl	78,5°	157°	35°	122°
n-Propyl	97,4°	n-Propyl	97,4°	194,8°	90,7°	104,1°
n-Heptyl	176°	n-Heptyl	176°	352°	261,9°	90,1°
i-Butyl	108,4°	i-Butyl	188,4°	216,8°	122°	94,8°
i-Amyl	131,6°	Aethyl	78,5°	210,1°	112°	98,1°
i-Amyl	131,6°	i-Amyl	131,6°	263,2°	173°	90,2°
Phenyl	181,5°	Methyl	66°	247,5°	154,3°	93,2°
Phenyl	181,5°	i-Butyl	108,4°	289,9°	198°	91,9°
Benzyl	204,7°	Aethyl	78,5°	283,2°	185°	98,2°
α-Naphtyl	279°	n-Propyl	97,4°	376,4°	298°	78,4°

10. Es erübrigt noch, diejenigen Regelmässigkeiten zu besprechen, welche sich durch Vergleich von Verbindungen verschiedener Körperclassen ergeben[1]). Dabei ist zu bedenken, dass sich durch Combination von je zwei der vorher besprochenen Siedepunktsregelmässigkeiten in vielen Fällen einfache Beziehungen ergeben müssen, die zu erörtern überflüssig erscheint. Wenn z. B. das Kopp'sche Gesetz für die Alkohole und Säuren gültig ist, so ist es eine nothwendige Folge, dass die Siedepunktsdifferenzen zwischen analog zusammengesetzten Alkoholen und Säuren stets annähernd die gleichen sein müssen. Wenn andererseits das Kopp'sche Gesetz für die Alkohole gilt, für die Alkylhalogenide hingegen nicht, so sind einfache Beziehungen zwischen den Siedepunkten der Alkohole und der zugehörigen Halogenide ausgeschlossen. Im Folgenden sollen daher nur solche Regelmässigkeiten Erwähnung finden, welche sich nicht als einfache Consequenzen der bereits erörterten Regeln ergeben.

Dahin gehört eine Beobachtung Schröder's[2]), dass die Siedepunkte der Methylketone mit denen der entsprechenden Säuremethylester und Säurechloride fast genau übereinstimmen.

Tabelle XXXII.

	Sdp.		Sdp.
$CH_3.CO.CH_3$	56,5°	$(CH_3)_2:CH.COCH_3$	93,5°
$CH_3.CO.OCH_3$	57°	$(CH_3)_2:CHCO.OCH_3$ . . .	92,5°
$CH_3.CO.Cl$	53°	$(CH_3)_2:CH.COCl$	92,5°
$C_2H_5.COCH_3$	80°	$(CH_3)_2:CH.CH_2.COCH_3$ . .	115,5°
$C_2H_5.CO.OCH_3$	80°	$(CH_3)_2:CH.CH_2.CO.OCH_3$	116,5°
$C_2H_5.COCl$	80°	$(CH_3)_2:CH.CH_2.COCl$ . . .	115,5°
$CH_3.(CH_2)_2.COCH_3$	102°	$C_6H_5.CO.CH_3$	199,5°
$CH_3.(CH_2)_2.CO.OCH_3$ . . .	102°	$C_6H_5.CO.OCH_3$	199°
$CH_3.(CH_2)_2.COCl$	101°	$C_6H_5.COCl$	199°

[1]) Eine umfangreiche Zusammenstellung dieser Art siehe C. Windisch: Ueber die Beziehungen zwischen dem Siedepunkt und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen. Inaug.-Diss., Berlin 1889. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1312.

Der erste Theil dieser Regel lässt sich verallgemeinern, insofern nämlich alle Ketone und Säureester nahezu gleich sieden, welche aus den nämlichen Radicalen zusammengesetzt sind, welche also in der durch die Formeln $R.CO.R_1$ und $R.CO.O.R_1$ dargestellten Beziehung stehen. Da die isomeren Ester der Formen $R.CO.O.R_1$ und $R_1.CO.OR$ nahezu gleich sieden (vergl. Tabelle VI), so genügt es hier in der hier folgenden Tabelle, willkürlich den Siedepunkt des einen der beiden Ester anzuführen.

Tabelle XXXIII.

	Sdp.		Sdp.
$CH_3.CO.CH_2.CH_3$	80,6°	$CH_3.CH{=}CH.CO.CH_3$	122°
$CH_3.CO.O.CH_2CH_3$	77°	$CH_3.CH{=}CH.CO.O.CH_3$	120,7°
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$	101°	$C_6H_5.CO.CH_2.CH_3$	210°
$CH_3.CH_2.CO.O.CH_2.CH_3$	99°	$C_6H_5.CO.O.CH_2.CH_3$	211,2°
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$	102°	$C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CH_3$	223-226°
$CH_3.CO.O.CH_2.CH_2.CH_3$	102°	$C_6H_5.CH_2.CO.O.CH_2.CH_2$	226°
$(CH_3)_2:CH.CO.CH_2.CH_3$	113-114°		
$(CH_3)_2:CH.CO.O.CH_2.CH_3$	113°		
$(CH_3)_2:CH.CH_2.CO.CH_2.CH_2CH_3$	155°		
$(CH_3)_2:CH.CH_2.CO.O.CH_2CH_2.CH_3$	155-156°		

Eine sehr auffallende Regelmässigkeit ergiebt sich beim Vergleich analog constituirter Phenole und Amine der aromatischen Reihe. Während die primären Amine der Fettreihe viel niedriger sieden, als die entsprechenden Alkohole, zeigt sich in der aromatischen Reihe fast völlige Uebereinstimmung der Siedepunkte.

Tabelle XXXIV.

	Siedepunkt					
$C_6H_5.NH_2$	183°					
$C_6H_5.OH$	181,5°					
	o	m	p			
$CH_3.C_6H_4.NH_2$	199°	197°	198°			
$CH_3.C_6H_4.OH$	188°	201°	198°			
$C_2H_5.C_6H_4.NH_2$	215°	214°	216°			
$C_2H_5.C_6H_4.OH$	207°	214°	219°			
	1, 2, 3	1, 2, 4	1, 3, 2	1, 3, 4	1, 3, 5	1, 4, 2
$(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$	223°	226°	212°	211,5°	219,5°	211,5°
$(CH_3)_2.C_6H_3.OH$	218°	225°	216°	212°	220°	213,5°
	o	m	p			
$CH_3.O.C_6H_4.NH_2$	218°	243,5°	245-246°			
$CH_3.O.C_6H_4.OH$	205,1°	243-244°	243°			
$C_6H_4(NH_2)_2$	252°	276-277°				
$C_6H_4(OH)_2$	240—245°	276°				

Schliesslich ist hier noch eine Gesetzmässigkeit zu erwähnen, welche Gräbe [1]) beobachtet hat. Er hat die Siedepunkte solcher Verbindungen verglichen, von denen die einen zwei Phenylgruppen enthalten, die durch

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 1629.

ein zweiwerthiges Element oder Radical verbunden sind, die anderen dagegen statt der Phenylgruppen Phenylengruppen, die mit je einer Affinität direct an einander gebunden sind. Solche Verbindungen weisen mit ziemlich guter Uebereinstimmung eine Siedepunktsdifferenz von etwa 40° auf. Gräbe giebt hierfür folgende Beispiele:

Tabelle XXXV.

	Siedepunkt	Differenz	Siedepunkt	
$(C_6H_5)_2>O$	246°	41°—42°	287°—288°	$(C_6H_4)_2>O$
$(C_6H_5)_2>CH_2$	261°—262°	39°—42°	300°—304°	$(C_6H_4)_2>CH_2$
$(C_6H_5)_2>S$	292,5°	39,5°—40,5°	332°—333°	$(C_6H_4)_2>S$
$(C_6H_5)_2>CO$	295°	41°—43°	336°—338°	$(C_6H_4)_2>CO$
$C_6H_5—CH$ / $C_6H_5—CH$	306°—307°	33°—34°	340°	$C_6H_4—CH$ / $C_6H_4—CH$
$(C_6H_5)_2>NH$	310°	44°	354°	$(C_6H_4)_2>NH$

11. Die bisherigen Betrachtungen haben sich auf die Siedepunkte beschränkt, wie diese unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck beobachtet wurden. Wenn aber die Gesetzmässigkeiten, die sich hier ergeben haben, nicht lediglich zufällige sind, sondern auf chemischen und physikalischen Grundsätzen basiren, so müssen sie sich nothwendig bei jedem anderen Drucke in einer analogen Form ebenfalls bestätigen. Ohne Weiteres wäre dies augenscheinlich nur dann der Fall, wenn das Dalton'sche Gesetz, dass die Spannkraft der Dämpfe aller Flüssigkeiten in gleichen Abständen von ihren betreffenden Siedepunkten dieselbe sei, richtig wäre. Denn alsdann müssten die Siedepunktsabstände aller Verbindungen unter jedem beliebigen Druck dieselben sein, wie unter Atmosphärendruck. Da aber die Unrichtigkeit dieses Gesetzes zur Evidenz erwiesen, ein befriedigendes Gesetz [1]) aber bisher nicht an seine Stelle gesetzt ist, so kann nur die Experimentaluntersuchung über die oben aufgeworfene Frage Auskunft verschaffen. Nun sind zwar die in dieser Richtung angestellten Versuche nicht eben zahlreich und bei Weitem nicht erschöpfend, gleichwohl gestatten sie, einen Theil der gefundenen Gesetzmässigkeiten in dem angegebenen Sinne zu prüfen.

War die Unrichtigkeit des Dalton'schen Gesetzes auch durch die Untersuchung Ures' nachgewiesen, so stand immerhin die Möglichkeit offen, dass dasselbe für gewisse Verbindungen eine beschränkte Gültigkeit

---

[1]) Versuche in dieser Richtung finden sich u. A.: Winkelmann (Wied. Ann. 9, 208). Dühring (Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie, Leipzig 1887, S. 70). Ramsay und Young (Phil. Mag. 21, 33; 22, 37; Zeitschr. phys. Chem. 1, 250).

habe. In der That glaubt Landolt[1]), dass diejenigen Verbindungsreihen, die dem Kopp'schen Gesetze folgen, auch jenem Gesetze innerhalb gewisser Grenzen unterworfen seien. Er stützt diese Ansicht auf eine Reihe von Untersuchungen, in denen er die Siedepunkte der Fettsäuren unter verschiedenen Drucken mit grösster Sorgfalt beobachtet hat, und durch die er zur Aufstellung der folgenden, theilweise wiedergegebenen Tabelle XXXVI gelangt ist.

Tabelle XXXVI.

	1160 mm	Diff.	960 mm	Diff.	760 mm	Diff.	560 mm	Diff.	360 mm
Ameisensäure .	—	—	—	—	99,9°	9,8°	90,1°	13,1°	77,0°
Essigsäure . .	132,4°	6,1	126,3°	7,5°	178,8°	9,4°	109,4°	13,2°	96,2°
Propionsäure .	152,0°	5,7	146,3°	7,1°	139,2°	9,0°	130,2°	12,7°	117,5°
Buttersäure . .	174,5°	6,1	168,4°	7,6°	160,8°	9,7°	151,1°	13,7°	137,4°
Isovaleriansäure	187,1°	6,3	181,4°	7,7°	173,7°	10,1°	163,6°	14,8°	148,8°
Mittlere Differenz		6,1°		7,5°		9,6°		13,5°	
Abweichung . .		±0,3°		±0,5°		±0,5°		±1,0°	

Aus dieser Tabelle scheint hervorzugehen, dass die untersuchten Verbindungen dem Dalton'schen Gesetze folgen: denn gleichen Veränderungen des Druckes entsprechen auch annähernd gleiche Veränderungen des Siedepunktes, und zwar so, dass die Abweichungen nicht über die Grenzen der Beobachtungsfehler hinausgehen. Bei einem Druck unterhalb 360 mm beobachtete Landolt allerdings erhebliche Abweichungen, deren Ursache aber später auf Unreinheit der untersuchten Substanzen zurückgeführt werden konnte.

Gegenüber den Beobachtungen Landolt's bestritt Winkelmann[2]), dass man genöthigt sei, hier eine beschränkte Gültigkeit des Dalton'schen Gesetzes anzunehmen, vielmehr stellt er das folgende Gesetz auf:

„Geht man bei einer Reihe homologer Flüssigkeiten von Temperaturen, die gleichen Spannkräften angehören, aus, so bilden die Temperaturdifferenzen, welche gleichen Druckdifferenzen entsprechen, eine arithmetische Reihe, welche mit Zunahme des Druckes wächst."

Dieses Gesetz leitet Winkelmann in der folgenden Weise ab. Wenn man die Siedetemperaturen der Glieder einer homologen Reihe unter dem Drucke P mit $T_1, T_2, T_3, T_4, \ldots$ und diejenigen unter dem Drucke p mit $t_1, t_2, t_3, t_4, \ldots$ bezeichnet unter der Voraussetzung $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ und $P < p$, so folgt aus dem Kopp'schen Gesetze:

$$T_2 - T_1 = T_3 - T_2 = T_4 - T_3 = A$$
$$t_2 - t_1 = t_3 - t_2 = t_4 - t_3 = a$$

Hieraus folgt:

$$T_2 - t_2 = T_1 - t_1 + (A - a)$$
$$T_3 - t_3 = T_2 - t_2 + (A - a) = T_1 - t_1 + 2(A - a)$$
$$T_4 - t_4 = T_3 - t_3 + (A - a) = T_1 - t_1 + 3(A - a)$$

oder, wenn man

$$T_1 - t_1 = d$$
$$A - a = c$$

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1868, 359. Liebig's Ann., Suppl. 6, 129. — [2]) Wied. Ann. 1, 430.

setzt:

$$T_2 - t_2 = d + c$$
$$T_3 - t_3 = d + 2c$$
$$T_4 - t_4 = d + 3c$$

Damit ist der erste Theil des Gesetzes bewiesen. Es handelt sich nun darum, ob c negativ oder gleich 0 oder positiv ist. Wäre ersteres der Fall, so müsste man, wenn man in der homologen Reihe hinreichend weit fortgeht, zu einem Gliede gelangen, für das $d + (n - 1)c$ negativ würde, d. h. diese Substanz müsste bei dem höheren Drucke P niedriger sieden als bei dem niedrigeren p. Da dies den Gesetzen der Physik widerspricht, so kann also c nicht negativ sein. Dass es nicht gleich 0 ist, beweisen die Untersuchungen Landolt's; denn es müsste alsdann das Dalton'sche Gesetz für jeden Druck Gültigkeit haben. Es bleibt daher nur übrig, dass c positiv ist, wie es das obige Gesetz erheischt. In den Landolt'schen Tabellen sieht Winkelmann eine vollständige Bestätigung seines Gesetzes. Denn wenn hier innerhalb gewisser Grenzen das Dalton'sche Gesetz zu gelten schien, so führt er dies darauf zurück, dass c innerhalb dieser Grenzen im Verhältniss zu den Beobachtungsfehlern sehr klein ist.

Eine weit saliantere Bestätigung des Winkelmann'schen Gesetzes indessen liefern die Arbeiten Schumann's[1]) über die Siedepunkte der Fettsäureester bei verschiedenem Drucke. Der genannte Autor hat u. A. die Siedepunkte der Ester unter 130 mm Druck möglichst genau bestimmt und die Differenzen der entsprechenden Siedepunkte bei diesem und dem normalen Druck in einer Tabelle zusammengestellt, die ich hier folgen lasse.

Tabelle XXXVII.

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure
Methyl	46,4° 3,1°	49,5° 3,8°	53,3° 3,7°	57,0°
	2,7°	3,4°	2,9°	2,9°
Aethyl	50,1° 2,8°	52,9° 3,3°	56,2° 3,7°	59,9°
	3,2°	3,2°	3,5°	2,6°
Propyl	53,3° 2,8°	56,1° 3,6°	59,7° 2,8°	62,5°

Aus dieser Tabelle ergiebt sich, dass die Differenzen in der That, wie es das Winkelmann'sche Gesetz erheischt, eine arithmetische Reihe bilden, deren Constante mit einem Fehler von höchstens $\pm 0{,}6^0$, also innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler $3{,}2^0$ beträgt.

Stellt man aus den Daten Schumann's in der gleichen Weise eine Tabelle für die Differenzen der Siedepunkte bei 1300 mm und 760 mm Druck auf, so erhält man gleichfalls eine arithmetische Reihe, deren Constante mit einem Fehler von höchstens $\pm 0{,}6^0$ den Werth $1{,}2^0$ zeigt (siehe Tabelle XXXVIII).

Indessen scheint auch für die Fettsäureester für höhere Drucke wiederum das Dalton'sche Gesetz zu gelten. Das ergiebt sich aus einer Untersuchung Pawlewski's[2]) über die kritischen Temperaturen dieser

[1]) Wied. Annalen **12**, 40. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2460.

Tabelle XXXVIII.

	Ameisensäure		Essigsäure		Propionsäure		Buttersäure
Methyl	14,8°	0,7°	15,5°	1,6°	17,1°	1,5°	18,6°
	1,0°		1,7°		1,5°		0,6°
Aethyl	15,8°	1,4°	17,2°	1,4°	18,6°	0,6°	19,2°
	1,5°		1,4°		0,9°		1,8°
Propyl	17,3°	1,3°	18,6°	0,9°	19,5°	1,5°	21,0°

Ester. Diese haben nämlich ergeben, dass die kritischen Temperaturen T der Fettsäureester um 182,3° höher liegen, als die entsprechenden Siedepunkte t bei 760 mm Druck, dass also die Differenz $T—t$ für alle diese Ester constant ist und demnach auch die Differenz der kritischen Temperaturen zweier benachbarter Ester und diejenige ihrer Siedepunkte gleich sind. Die vorzügliche Uebereinstimmung der Beobachtungen mit diesem Gesetze zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle XXXIX.

	t	T	$T—t$
$HCO_2C_2H_5$	55,7°	238,6°	182,9°
$HCO_2C_3H_7$	85,1°	267,4°	182,3°
$HCO_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	121,8°	304,6°	182,8°
$CH_3CO_2CH_3$	57,1°	239,8°	182,7°
$CH_3CO_2C_2H_5$	75,0°	256,5°	181,5°
$CH_3CO_2C_3H_7$	100,3°	282,4°	182,1°
$CH_3CO_2C_4H_9$	123,7°	305,9°	182,2°
$CH_3CO_2CH_2CH(CH_3)_2$	114,6°	295,8°	181,2°
$C_2H_5CO_2CH_3$	80,0°	262,7°	182,7°
$C_2H_5CO_2C_2H_5$	98,5°	280,6°	182,1°
$C_2H_5CO_2C_3H_7$	122,3°	304,8°	182,5°
$C_2H_5CO_2CH_2CH(CH_3)_2$	135,8°	318,7°	182,9°
$C_3H_7CO_2C_2H_5$	121,7°	304,3°	182,6°
$C_3H_7CO_2C_3H_7$	144,3°	326,6°	182,3°
$(CH_3)_2CHCO_2CH_3$	91,7°	273,6°	181,9°
$(CH_3)_2CHCO_2C_2H_5$	108,6°	290,4°	181,8°
$(CH_3)_2CHCO_2C_3H_7$	133,4°	316,0°	182,6°

Die analoge Gesetzmässigkeit glaubt Pawlewski auch für die übrigen homologen Reihen annehmen zu dürfen, doch reicht weder das von ihm, noch das von anderen Autoren beigebrachte Beobachtungsmaterial zur Entscheidung dieser Frage aus, zumal die Beobachtungen der verschiedenen Autoren häufig recht sehr von einander abweichen.

Altschul[1]) hat die Pawlewski'sche Regel bei einigen Kohlenwasserstoffen nicht bestätigt gefunden, hat aber, so weit aus seinen Daten zu ersehen ist, keine eigentlichen homologen Reihen geprüft.

Jedenfalls kann man auf Grund des vorliegenden, freilich geringen Beobachtungsmaterials der Annahme Landolt's, dass bei homologen Reihen für höhere Drucke das Dalton'sche Gesetz Gültigkeit habe, eine gewisse Wahrscheinlichkeit nicht absprechen.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **11**, 575.

Eine neuere Untersuchung von Schmidt [1]) über die Siedepunkte einiger Fettsäuren und Alkohole hat für die ersteren (siehe Tabelle XL, S. 564) die Landolt'sche Regel nicht nur bestätigt, sondern, abweichend von den von Landolt [2]) angegebenen Zahlenwerthen, auch die Siedepunkte bei niederen Drucken in Uebereinstimmung mit dem Dalton'schen Gesetz gefunden. Dagegen zeigen die Alkohole (Tabelle XLI, S. 564) nicht völlig gleiche Siedepunktsdifferenzen für gleiche Druckdifferenzen. Allerdings sind die Abweichungen, besonders wenn man nur die normalen Alkohole vergleicht, nicht eben gross.

Kahlbaum [3]) bekämpft die Ergebnisse der Untersuchungen Schmidt's. Er hat durch höchst sorgfältige Messungen die Siedepunkte der Fettäuren unter verminderten Drucken ermittelt. Ein theoretisches Ergebniss hat Kahlbaum aus seinen Beobachtungen nicht gezogen. Wenn man die von ihm angegebenen Zahlenwerthe zur Aufstellung einer Tabelle benutzt (Tabelle XLII), so sieht man, dass für die Fettsäuren bei niederen

Tabelle XLII.

Siedetemperaturen für Spannungen von:

Säure	50 mm	Diff.	30 mm	Diff.	20 mm	Diff.	10 mm	Summe d. Diff.
Ameisensäure	28,5°	10,3°	17,8°	7,5°	10,3°	11,3°	—1,0°	29,5°
Essigsäure	47,2°	10,1°	37,1°	7,6°	29,5°	11,4°	18,1°	29,1°
Propionsäure	71,6°	10,2°	61,4°	7,8°	53,6°	11,8°	41,8°	29,8°
n-Buttersäure	93,1°	10,0°	83,1°	7,3°	75,8°	11,1°	64,7°	28,4°
n-Valeriansäure . . .	110,5°	9,8°	100,7°	7,7°	93,0°	12,2°	80,8°	29,7°
n-Capronsäure	129,9°	10,7°	119,2°	8,1°	111,1°	12,1°	99,0°	30,9°
n-Heptylsäure	143,8°	10,9°	132,9°	7,8°	125,1°	11,9°	113,2°	30,6°
n-Caprylsäure	156,4°	11,5°	144,9°	8,3°	136,6°	12,0°	124,6°	31,8°
n-Pelargonsäure . . .	170,3°	11,3°	159,0°	9,0°	150,0°	13,1°	136,9°	33,4°
n-Caprinsäure	184,8°	11,3°	173,5°	8,5°	165,0°	13,0°	152,0°	32,8°

Drucken das Dalton'sche Gesetz nicht streng zutrifft, denn die Differenzen der Siedepunkte, welche gleichen Druckdifferenzen entsprechen, nehmen mit wachsendem Moleculargewicht der Säuren in geringem Maasse zu, aber die Abweichung ist besonders bei den Anfangsgliedern sehr gering. Diese Zahlenwerthe stehen dagegen mit der Winkelmann'schen Regel durchaus im Widerspruch, denn die Differenzen bilden keineswegs einfache arithmetische Reihen. Das tritt noch schärfer hervor, wenn man die Siedepunkte unter normalem Druck mit denjenigen bei 10 mm Druck vergleicht.

Tabelle XLIII.

	760 mm	Diff.	10 mm		760 mm	Diff.	10 mm
Ameisensäure .	100,0°	101,0°	—1,0°	n-Capronsäure .	205,7°	106,7°	99,0°
Essigsäure . . .	118,7°	100,6°	18,1°	n-Heptylsäure .	221,8°	108,6°	113,2°
Propionsäure .	140,8°	99,0°	41,8°	n-Caprylsäure .	237,5°	112,9°	124,6°
n-Buttersäure .	163,5°	98,8°	64,7°	n-Pelargonsäure	253,4°	116,5°	136,9°
n-Valeriansäure	184,3°	103,5°	80,8°	n-Caprinsäure .	268,4°	116,4°	152,0°

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 466; 8, 628. — [2]) Landolt (Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 633) bestätigt die Beobachtungen von Schmidt. — [3]) Studien über Dampfspannkraftmessungen. Basel 1893.

Tabelle XL.

Siedetemperaturen für die Spannungen von:

	760 mm	Diff.	600 mm	Diff.	500 mm	Diff.	400 mm	Diff.	300 mm	Diff.	200 mm	Diff.	100 mm	Diff.	50 mm	Diff.	10 mm
Ameisensäure .	100,5°	7,7°	92,8°	5,6°	87,2°	6,7°	80,5°	8,2°	72,3°	10,9°	61,4°	17,1°	44,3°	15,5°	28,8°	31,5°	—2,3°
Essigsäure . . .	119,2°	7,5°	111,7°	5,5°	106,2°	6,6°	99,6°	8,0°	91,6°	10,8°	80,8°	16,9°	63,9°	15,3°	48,6°	30,9°	17,7°
Propionsäure . .	140,3°	7,5°	132,8°	5,5°	127,3°	6,5°	120,8°	8,1°	112,7°	10,7°	102,0°	16,9°	85,1°	15,3°	69,8°	30,9°	38,9°
Buttersäure . . .	162,2°	7,5°	159,7°	5,6°	149,1°	6,7°	142,4°	8,1°	134,3°	10,9°	123,4°	17,0°	106,4°	15,5°	90,9°	31,3°	59,6°
Isobuttersäure .	153,2°	7,6°	145,7°	5,6°	140,1°	6,6°	133,5°	8,1°	125,4°	10,8°	114,6°	17,0°	97,6°	15,4°	82,2°	31,2°	51,0°
Isovaleriansäure	174,7°	7,6°	167,1°	5,7°	161,4°	6,7°	154,7°	8,2°	146,5°	11,0°	135,5°	17,3°	118,2°	15,7°	102,5°	31,6°	70,9°

Tabelle XLI.

Siedetemperaturen für die Spannungen von:

Alkohole	1600 mm	Diff.	1400 mm	Diff.	1200 mm	Diff.	1000 mm	Diff.	800 mm	Diff.	600 mm	Diff.	400 mm	Diff.	200 mm	Diff.	100 mm	Diff.	10 mm
Methyl .	87,8°	4,0°	83,8°	4,5°	79,3°	5,0°	74,3°	6,0°	68,3°	7,3°	61,0°	9,7°	51,3°	15,1°	36,2°	13,6°	22,6°	37,2°	—14,6°
Aethyl . .	98,4°	3,9°	94,5°	4,3°	90,2°	4,8°	85,4°	5,8°	79,6°	7,2°	72,4°	9,5°	62,9°	14,9°	48,0°	13,5°	34,5°	37,0°	— 2,5°
Propyl . .	118,7°	4,2°	114,5°	4,6°	109,9°	5,3°	104,6°	6,2°	98,4°	7,6°	90,8°	10,0°	80,8°	15,5°	65,3°	13,9°	51,4°	37,8°	13,6°
Isobutyl .	128,9°	4,1°	124,8°	4,7°	120,1°	5,3°	114,8°	6,2°	108,6°	7,7°	100,9°	10,1°	90,8°	15,8°	75,0°	14,3°	60,7°	38,2°	22,5°
Isoamyl .	154,7°	4,7°	150,0°	5,2°	144,8°	5,8°	139,0°	6,9°	132,1°	8,3°	123,8°	10,9°	112,9°	16,8°	96,1°	14,9°	81,2°	40,2°	41,0°

Eine soeben erschienene Fortsetzung der Kahlbaum'schen[4]) Untersuchungen liefert für die hier erörterte Frage weiteres Material.

[1]) Studien über Dampfspannkraftmessungen, II. Abth., I. Hälfte. Basel 1897.

Sechstes Capitel.

Ueber die Beziehungen zwischen Lichtbrechung und chemischer Zusammensetzung der Körper.

Von

Dr. E. Rimbach
in Berlin.

INHALTSÜBERSICHT.

1. Allgemeines.

Brechungsexponent, Refractionsconstante, Molecularrefraction.

1. Als Definition des Brechungsexponenten n eines isotropen Mediums liefert uns das Snellius-Des Cartes'sche Gesetz die Beziehung $n = \frac{\sin i}{\sin r} = const.$, wo i und r Einfalls- und Brechungswinkel bezeichnen; die Huyghens'sche Wellenlehre ergiebt als physikalische Bedeutung dieser Constante $n = \frac{v_1}{v_2}$, also das Verhältniss der Lichtgeschwindigkeiten in den beiden Medien. Setzen wir als erstes Medium das Vacuum, oder, wie man in der Praxis zu thun pflegt, Luft, und zugleich die Lichtgeschwindigkeit hierin gleich der Einheit, so geht die letzte Gleichung über in $n = 1/v_2$. In der Bestimmung des Brechungsexponenten haben wir demnach das directe Maass für die relative Lichtgeschwindigkeit in dem zu untersuchenden Medium. — Nach unseren jetzigen Anschauungen ist aber die Aenderung der Lichtgeschwindigkeit in einer Substanz die Wirkung eines Mitschwingens der die Molekel zusammensetzenden Elementaratome mit den zwischen die Molekeln eingelagerten Lichtäthertheilchen; sie wird also allgemein für die verschiedenen Körper abhängig sein von Art und Anordnung der Atome in der Molekel, d. h. der chemischen Zusammensetzung und Constitution des Körpers. Haben wir demnach für Körper bekannten chemischen Aufbaus die Brechungsexponenten, also die Geschwindigkeit, die das Licht beim Durchgange durch diese Substanzen annimmt, gemessen, und finden wir dann bei gewisser Constitution wiederkehrende bestimmte Regelmässigkeiten, so können wir umgekehrt bei Körpern unsicherer Constitution aus dem Auftreten der gleichen Regelmässigkeiten auf die Constitution dieser Körper schliessen. Auf diesen Erwägungen beruht die Verwendung der refractometrischen Methode in der Chemie.

Bestimmungsmethoden des Brechungsexponenten und Apparate. 2. Die Anzahl der zur Bestimmung des Brechungsexponenten theoretisch möglichen Methoden ist gross. Geht nämlich in irgend einen optischen Vorgang die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes ein, so kann umgekehrt durch messende Beobachtung dieses Vorganges die Licht-

geschwindigkeit, also auch der Brechungsindex ermittelt werden. Für die praktischen Zwecke des Chemikers kommen jedoch hauptsächlich in Betracht die Benutzung:

1. der prismatischen Ablenkung,
2. der totalen Reflexion.

Die Bestimmung der Brechungsindices nach der ersten, spectrometrischen Methode findet sich ausführlich beschrieben in Bd. I, Abth. I, S. 425 dieses Werkes, und zwar ist dort das bequeme, meist benutzte Verfahren der Minimalablenkung in Anwendung gezogen. Ueber andere Versuchsanordnungen beim Spectrometer geben Specialwerke Aufschluss [1]). — Von den mannigfachen, auf dem zweiten Principe der Totalreflexion aufgebauten Apparaten sind als für chemische Zwecke hauptsächlich verwendbar zu nennen die Refractometer von Pulfrich und von Abbe.

Das Pulfrich'sche Refractometer [2]), von sehr rascher und bequemer Handhabung, liefert durch eine einfache Fernrohrdrehung den Ablenkungswinkel i des streifend in die Substanz eintretenden Grenzstrahles und dieser mit dem bekannten Brechungsexponenten N des Glasprismas nach der Formel $n = \sqrt{N^2 - sin^2 i}$ den Brechungsindex. Das ursprünglich auf Natronlicht berechnete Instrument hat in letzter Zeit dadurch Verbesserung erfahren [3]), dass ausser der Natrium-, Thallium-, Lithiumflamme auch das Licht des glühenden Wasserstoffs zur Verwendung gelangen kann; verschiedene Vorrichtungen, die zu untersuchende Substanz auf höhere Temperatur zu bringen, wurden von Brühl [4]) und Pulfrich [3]) angegeben [5]). — Das Abbe'sche Refractometer [6]), in der Benutzung gleichfalls sehr bequem, findet für wissenschaftliche Zwecke beschränktere Anwendung, es kann jedoch in manchen Fällen, besonders bei Vorhandensein nur sehr geringer Substanzmengen, nützlich werden.

Unter besonderen Umständen, vorzüglich wenn kleine Unterschiede in den Brechungscoëfficienten zu messen sind, z. B. Differenzen zwischen einer sehr verdünnten Salzlösung und ihrem Lösungsmittel, versagen die erwähnten Untersuchungsmethoden, weil die unvermeidlichen Beobachtungsfehler sich zu sehr in der Differenz beider Bestimmungen anhäufen können. Für solche Fälle ist die Anwendung eines Differentialverfahrens angezeigt. — Bei verhältnissmässig grösseren Unterschieden der Brechungsexponenten eignet sich hierzu am besten der von Hallwachs [7]) angegebene Differentialrefractor. Ein durch eine planparallele, vertical stehende Glasplatte in zwei, Lösung und Lösungsmittel enthaltende

---

[1]) Siehe u. A. Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Physik, 7. Aufl. 1892, S. 147. Müller-Pouillet's Lehrb. d. Phys. II. Bd., I. Abthl., bearbeitet von Pfaundler u. Lummer 1894, 215 u. f. Ferner auch Lorenz, Wiedem. Ann. 11, 87, 1880. Eykman, Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 14, 1894. — [2]) Pulfrich, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 8, 47, 1888. Kurze Beschreibung in Ostwald, Lehrb. allgem. Chem. 2. Aufl. 1891, I. Bd. 405. Nernst, Theor. Chem. 1893, S. 257. — [3]) Pulfrich, Zeitschr. phys. Chem. 18, 294, 1895. — [4]) Brühl, Ber. d. chem. Ges. 24, 286, 1891. — [5]) Ueber ein Verfahren zur Bestimmung des Brechungsexponenten fester, isotroper und optisch einaxiger Substanzen mittelst Pulfrich's Refractometer, siehe Le Blanc, Zeitschr. phys. Chem. 10, 433, 1892. — [6]) Abbe, Apparate zur Bestimmung des Brechungsvermögens, Jena 1874. Auch Müller-Pouillet, wie oben II. Bd., I., 240. — [7]) Hallwachs, Wiedem. Ann. 47, 380, 1892; 50, 577, 1893; 53, 1, 1894. De Myinck, Wiedem. Ann. 53, 559, 1894.

Hälften getheilter Glastrog, dessen horizontaler Durchschnitt in beistehender Figur schematisch dargestellt ist, wird derart auf dem Tische eines Spectrometers befestigt, dass das aus dem Collimatorrohre austretende Licht auf die Trennungsplatte I streifend auffällt. Nach dem Durchgange durch Platte I gelangt dasselbe unter einem Winkel $< 90^0$ in die Lösung und verlässt den Trog durch Platte II unter einem Austrittswinkel α. Alle diejenigen Strahlen, welche unter einem Einfallswinkel $< 90^0$ auf Platte I treffen, treten aus II unter einem Winkel $> \alpha$ aus, und so erblickt man durch das aus der Nulllage in die Austrittsrichtung gedrehte Spectrometerfernrohr eine scharf einstellbare Grenze zwischen Hell und Dunkel. Aus dem Winkelunterschiede beider Fernrohrstellungen $= \alpha$ bezw. der unter Vertauschung beider Flüssigkeiten ausgeführten Bestimmung von 2α folgt die Differenz der Brechungsquotienten nach der Formel:

Fig. 14.

$$n - n_0 = \frac{\sin^2 \alpha}{n + n_0} \text{ [1]).}$$

Die grosse Leistungsfähigkeit des Verfahrens ergiebt sich daraus, dass dasselbe für einen Unterschied in den Brechungsexponenten von 0,001, 0,005, 0,100 einen Winkel α von 6^0, 13^0, 63^0 messen lässt, während die gewöhnliche Prismenmethode mit Prisma von 60^0 alsdann nur $0{,}15^0$, $0{,}8^0$, 16^0 Ablenkung liefert. — Werden die Brechungsunterschiede endlich so gering, dass sie auch auf diese Weise nicht mehr mit Sicherheit zu bestimmen sind, so leistet der von Jamin[2]) construirte Interferentialrefractor noch gute Dienste. Derselbe beruht auf der Beobachtung und Messung von Interferenzerscheinungen, welche zwei durch gesonderte Reflexion aus einem Lichtbündel erhaltene Strahlen zeigen, wenn sie nach dem Durchstreichen je einer Schicht der Lösung und des Lösungsmittels mit Gangunterschied wieder zu einem einzigen Strahl vereinigt werden. Die Anwendung des Apparates beschränkt sich mit Vortheil auf die genannten Fälle sehr geringfügiger Brechungsänderungen[3]).

[1]) Ueber die Herleitung dieser einfachen wie einer genaueren Formel siehe Hallwachs a. a. O. **50**, 579, 1893. Ferner über einen von Hallwachs zur Berechnung der Molecularrefraction der festen Substanz aus der Differenz $n - n_0$ gegebenen Ausdruck: Hallwachs, a. a. O. **53**, 2, 1894. Borgesius, a. gl. O. **54**, 242, 1895. — [2]) Jamin, Pogg. Ann. **98**, 345, 1856. — [3]) Näheres über Einrichtung und Handhabung des im Laufe der Zeit vielfach modificirten Apparates siehe: Kohlrausch, Leitfad. d. prakt. Phys., 7. Aufl. 1892, S. 158. Ferner u. A. Quincke, Pogg. Ann. **132**, 37, 204, 1867. Zehnder, Wiedem. Ann. **34**, 91, 1888. Hallwachs, Wiedem. Ann. **47**, 380, 1892. Borgesius, Wiedem. Ann. **54**, 221, 1895.

Genauigkeitsgrenzen der Bestimmung der Brechungsexponenten. 3. Für die späteren Ausführungen ist es von Wichtigkeit, sich klar zu machen, bis zu welchem Genauigkeitsgrade mit den üblichen Instrumenten der Brechungsexponent bestimmt werden kann. —

Die Messungen mittelst des Spectrometers sind im Allgemeinen der grössten Genauigkeit fähig. Die Leistungen eines Spectrometers hängen, richtige Justirung vorausgesetzt, in erster Linie ab von der Grösse und feinen Theilung des Kreises. Bei kleineren Instrumenten sind gewöhnlich Ablesungen am Theilkreise von 1 min. möglich, bei grösseren lassen sich dieselben auf 10 bis 5 sec. ausführen, bei ganz grossen auf 1 sec. Allerdings muss zu dieser Kreistheilung das Auflösungsvermögen des Fernrohres in gewissem Verhältnisse stehen. Unser Auge unterscheidet erst scheinbare Abstände von einer Winkelminute; sollen also z. B. 5 sec. nicht nur am Kreise abgelesen, sondern auch mit dem Fernrohre wirklich zur Einstellung gelangen können, so muss die Fernrohrvergrösserung mindestens eine 12fache sein. Ist diese Bedingung erfüllt, so beträgt erfahrungsgemäss bei einem Instrumente, welches Ablesungen auf 10 sec. gestattet, der durchschnittliche Fehler der Bestimmung des Prismenwinkels bei Ausführung mehrerer Ablesungen 5 bis 10 sec., der Fehler bei der Messung der Minimalablenkung 10 bis 15 sec., entsprechend einem Fehler des Brechungsexponenten von 2 resp. 5 bis 6 Einheiten der 5. Decimale. Eine Temperaturunsicherheit von $0{,}1^0$ bedingt einen Fehler von etwa 2 Einheiten der 5. Decimale. Der mögliche Gesammtfehler des Brechungsindex beträgt somit für Ablesungen auf 10 sec. 9 bis 10 Einheiten der 5. Decimale. Ein kleines Instrument, welches nur auf eine Minute abzulesen gestattet, wird den Brechungsexponent mit einer Unsicherheit von zwei Stellen der 4. Decimale liefern, ein grosses endlich, mit Ablesung auf eine Winkelsecunde, wird, allerdings nur bei entsprechend sorgfältiger Ausführung der Bestimmungen, Werthe geben, deren 5. Decimale noch ganz sicher ist. Bei kleineren Instrumenten lässt sich der Gesammtfehler, allerdings nur bis zu einem gewissen Grade, durch Anwendung der Repetitionsmethode verringern[1]). — Beim Pulfrich'schen Refractometer übersteigen die Ablesungsfehler $^1/_2$ bis 1 min. nicht, der Brechungsexponent ist daher im ungünstigsten Falle um eine Einheit der 4. Decimale unsicher; im Mittel mehrerer Ablesungen werden die Fehler 4 bis 5 Einheiten der 5. Decimale nicht übersteigen. Hierbei ist jedoch vorausgesetzt richtige Justirung des Instrumentes und genaue Kenntniss des Brechungsexponenten des Glasprismas, der, wie die oben angegebene Formel zeigt, als Constante in die Rechnung eingeht. Am besten wird man für jedes einzelne Instrument durch Messen einiger, ihrem Brechungsindex nach genau bekannter Flüssigkeiten sich über Vorhandensein oder etwaigen Einfluss dieser Fehlerquellen orientiren. — Das Abbe'sche Refractometer ergiebt den Brechungsquotienten bis auf zwei Einheiten der 4. Decimale. Die Theilung ist empirisch, es kann eine Controle seiner Angaben somit auch nur durch „Aichung“ erfolgen; ebenso ist die Bestimmung der Temperatur nicht immer ganz sicher. —

---

[1]) Eingehende Discussion des Einflusses der Beobachtungsfehler bei Spectrometermessungen siehe u. A. bei Rühlmann, Pogg. Ann. **132**, 182, 1867, Wüllner, Pogg. Ann. **133**, 25, 1868. Schütt, Zeitschr. phys. Chem. **5**, 349, 1890.

Brechungsexponent und Wellenlänge. Dispersionsformeln.

4. Aus der spectralen Zerlegung inhomogenen Lichtes geht unmittelbar hervor, dass die einzelnen Lichtarten beim Durchgange durch eine und dieselbe Substanz eine ganz verschiedene Ablenkung erleiden. Der Brechungsquotient jeder Substanz wechselt also mit der Farbe, ist demnach seiner Grösse nach direct abhängig von der Schwingungszahl bezw. der Wellenlänge des benutzten Lichtes. Diese Erscheinung bezeichnet man allgemein mit dem Namen der *Dispersion des Lichtes*, die Aenderung des Brechungsexponenten eines Körpers für zwei Lichtarten verschiedener Wellenlänge heisst die *Dispersion dieses Körpers* für die betreffenden Lichtarten. Die Dispersion der verschiedenen Substanzen ist nun verschieden gross. Sind z. B. die Brechungsexponenten zweier Körper, gemessen für die Natronlinie, ihrer Grösse nach gleich, so brauchen dieselben für die α- oder γ-Linie des Wasserstoffs durchaus nicht zusammen zu fallen; sie werden im Gegentheil meist verschieden sein: der eine Körper dispergirt stärker oder schwächer als der andere. Will man also die Abhängigkeit der Constitution verschiedener Substanzen von den Brechungsexponenten feststellen, so muss man entweder, worauf zuerst Schrauf[1]) hinwies, den Einfluss der Dispersion auf irgend eine Art eliminiren, oder man muss, wenn man hierauf verzichtet, alle Messungen der zu vergleichenden Körper auf eine und dieselbe Lichtart beziehen.

Die Eliminirung des Einflusses der Dispersion kann dadurch erfolgen, dass man die Brechungsexponenten für Licht unendlich grosser Wellenlänge ermittelt; diese Grenzwerthe sind dispersionsfrei, also ohne Weiteres mit einander vergleichbar. Die directe Bestimmung eines solchen Grenzwerthes ist aber, wenigstens auf optischem Wege, bis jetzt nicht möglich; wir können denselben nur indirect gewinnen durch eine Extrapolation mittelst eines mathematischen Ausdruckes, welcher den Gang der Dispersion allgemein darzustellen unternimmt. — Für die Anwendung einer solchen Formel bedarf es in erster Linie einer Reihe von Bestimmungen, die sich über ein möglichst ausgedehntes Gebiet des sichtbaren Spectrums erstrecken. Zur Herstellung der verschiedenen Lichtarten dienen in üblicher Weise durch Natrium-, Thallium-, Lithiumdämpfe gefärbte Flammen und die rothe, grüne und blaue Lichtlinie des glühenden Wasserstoffs; erweitert man das hierdurch gegebene Intervall noch durch Hinzuziehen der rothen Kaliumlinie und durch die im Indigo liegende Linie H_δ, die bei Benutzung einer Geissler'schen Röhre mit Längsdurchsicht in genügender Stärke auftritt[2]), so erhält man acht Lichtlinien, die sich ziemlich gleichmässig fast über das ganze sichtbare Spectrum erstrecken.

	Roth			Gelb	Grün		Blau	Indigo
	Ka	Li	H_α	Na	Thall.	H_β	H_γ	H_δ
λ[3])	770 767	670,6	656,2	589,2	534,5	486	434,1	410,1
Fraunhofer-sche Linien	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*h*
λ	760,4	686,7	656,2	589,2	526,9	486	430,7	410,1

[1]) Schrauf, Pogg. Ann. **116**, 193, 1862. — [2]) Brühl, Ber. d. chem. Ges. **24**, 644, 1891. — [3]) Hier, wie stets im Folgenden, ist die Einheit der Wellenlänge ein Milliontel Millimeter.

Vorstehende Zusammenstellung giebt zugleich zur Orientirung die Lage der wichtigsten Fraunhofer'schen Linien.

Die derart gewonnenen Werthe der Brechungsexponenten für die verschiedenen Lichtarten sind dann in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge darzustellen. Hierzu dienen die bereits erwähnten, im Laufe der Zeit in grosser Zahl aufgestellten „Dispersionsformeln"; dieselben sind theils empirischer Natur, also Interpolationsformeln, theils aus theoretischen Voraussetzungen abgeleitet. Die empirischen Ausdrücke kommen für unsere Zwecke überhaupt nicht in Betracht: eine Extrapolation, um die es sich hier doch handelt, kann von vornherein nur dann eine Berechtigung beanspruchen, wenn die entsprechende Formel nicht gelegentliche Versuchsresultate, sondern das wirkliche, dem Vorgange zu Grunde liegende Naturgesetz ausdrückt oder doch auszudrücken glaubt. Dieser Bedingung genügen nur die theoretischen Formeln; von diesen seien als wichtigste Typen die folgenden hier angeführt:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \tag{1}$$

oder angenähert

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2},$$

angegeben von Cauchy[1]).

$$n^2 - 1 = -P\lambda^2 + Q\frac{\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda_m^2}, \tag{2}$$

aufgestellt von Wüllner[2]) auf Grund einer von Helmholtz[3]) entwickelten allgemeinen Theorie der Refraction und Dispersion.

$$n^2 = -K\lambda^2 + a^2 + \frac{D\lambda_m^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2} \tag{3}$$

oder einfacher

$$n^2 = -K\lambda^2 + a^2 + \frac{M}{\lambda^2} + \frac{N}{\lambda^4},$$

aufgestellt von Ketteler[4]).

In den Formeln ist n und λ Brechungsindex und Wellenlänge, die übrigen Buchstaben bedeuten jedem Medium eigenthümliche, aus den Beobachtungen in üblicher Weise zu ermittelnde Constanten. —

Die Formeln lassen sich scharf in zwei Gruppen sondern. In die erste gehört die Cauchy'sche Formel und die nicht aufgeführten, auf Grund gleicher Annahmen aufgestellten Formeln von Christoffel[5]) und Briot[6]), in die andere Gruppe die übrigen Ausdrücke, welche in neuerer Zeit, nachdem durch Christiansen[7]) die anomale Dispersion entdeckt war, unter Berücksichtigung dieser Erscheinung aufgestellt wurden.

Die Cauchy'sche Grundannahme ist die, dass der Brechungsexponent jeden Mediums mit wachsender Wellenlänge continuirlich einem

---

[1]) Cauchy, Mémoire sur la dispersion de la lumière. Prag 1836. — [2]) Wüllner, Wiedem. Ann. **17**, 582, 1882. — [3]) Helmholtz, Pogg. Ann. **154**, 582, 1874. — [4]) Ketteler, Wiedem. Ann. **7**, 658, 1879; **12**, 363, 1881; **30**, 300, 1887. — [5]) Christoffel, Pogg. Ann. **117**, 27, 1862. — [6]) Briot, Essais sur la théorie mathematique de la lumière. Paris 1864. — [7]) Christiansen, Pogg. Ann. **141**, 479, 1870.

Minimum zustrebt, also stetig nach einem Grenzwerthe convergirt, den er erreicht, wenn die Wellenlänge unendlich gross wird. Setzt man demzufolge in die Gleichung (1) $\lambda = \infty$, so wird das zweite und folgende Glied der rechten Seite gleich 0 und der dispersionsfreie Brechungsexponent ist gleich der Constante A. Die Auffindung der anomalen Dispersion, deren Wesen eben darin besteht, dass die Brechungsindices der so dispergirenden Mittel bei stetig wachsender Wellenlänge nicht stetig abnehmen, sondern ein oder mehrere Maxima oder Minima zeigen, entzog der Cauchy'schen Theorie ihre allgemeine Grundlage; da ein derart unstetiger Gang der Brechungsexponenten bis jetzt jedoch nur an stark absorbirenden, nicht an farblos durchsichtigen Körpern hat nachgewiesen werden können, so muss das Experiment entscheiden, ob etwa unter dieser Beschränkung die Formel noch Gültigkeit behalte. — Die zweite Gruppe, die neueren Dispersionsformeln, als deren Repräsentanten wir oben die Wüllner-Helmholtz'sche und die Ketteler'sche angeführt haben, ziehen im Gegensatze zu Cauchy die anomale Dispersion in Rechnung. In die Formeln gehen deswegen ein der Absorptionscoëfficient, der Extinctionscoëfficient, die Reibungsconstante, endlich λ_m für die ungefähre Mitte des Absorptionsgebietes. Bei Beschränkung auf farblos durchsichtige Medien, deren Absorption innerhalb des beobachteten Strahlengebietes nur gering ist, und mit solchen haben wir es lediglich zu thun, erleiden die Formeln wesentliche Vereinfachung; in dieser vereinfachten Form mit drei resp. vier Constanten finden sie sich oben angeführt. — Wegen genaueren Eingehens auf die theoretischen Ableitungen der einzelnen Dispersionsformeln muss an dieser Stelle auf die angegebene Literatur und die Lehrbücher der theoretischen Optik verwiesen werden; für die Zwecke der Chemie ist lediglich die praktische Frage zu beantworten, ob es gelingt, mit Hülfe dieser Formeln den für unendlich grosse Wellenlängen geltenden Grenzwerth des Brechungsindex mit Sicherheit zu ermitteln. Die Beantwortung dieser Frage ist Sache des Versuchs. —

5. Diese experimentelle Prüfung kann allerdings mangels einer directen Bestimmungsmethode von n_∞ nur eine indirecte sein. Man muss untersuchen, 1. ob die nach der Formel für irgend ein Intervall berechneten Constanten die Brechungsexponenten für andere Stellen dieses Intervalls genau zu berechnen gestatten; 2. inwieweit die aus einem kleineren Intervall abgeleiteten Constanten die ausserhalb dieses Intervalls, möglichst weit ins unsichtbare Spectrum hinein, liegenden Brechungsindices übereinstimmend mit den Messungen produciren lassen; 3. ob die Constanten ihrer Grösse nach wesentliche Verschiebungen erleiden, je nach den Beobachtungselementen, aus denen sie abgeleitet worden sind. Erweist sich eine Formel nach einer dieser Richtungen hin als ungenügend, so wird man sicher annehmen können, dass der mit derselben bis λ_∞ extrapolirte Brechungsexponent kein Vertrauen verdient. —

Was zuvörderst die Cauchy'sche Formel anlangt, so stimmen alle Beobachter darin überein, dass sie für nicht zu grosse Wellenlängenintervalle innerhalb des sichtbaren Spectrums als Interpolationsformel gute Dienste leistet. Andererseits aber konnte Mouton[1]) an Flint-

[1]) Mouton, C. R. 88, 1189, 1879.

glas und Quarz constatiren, dass die aus den Beobachtungen im sichtbaren Spectrum abgeleiteten Formeln für die unsichtbaren Theile des Spectrums (λ 880 bis 2140) keine Gültigkeit mehr hatten, und zum gleichen Resultate gelangte Langley[1]) als er, ebenfalls bei Flintglas, ein noch grösseres Strahlengebiet (λ 1010 bis 2800) der Untersuchung unterwarf. Schon von der Wellenlänge 1656 an sanken die direct beobachteten Brechungsexponenten unter den Werth der Constante A des Cauchy'schen Ausdruckes, der doch der Theorie nach die unterste Grenze für den Brechungsindex darstellen sollte. Brühl[2]) endlich, der auf Grund der Langley'schen Messungen an Flintglas, den Messungen von Mouton[3]), Esselbach[4]), Cornu[5]) und Sarasin[6]) an Quarz, zur Constantenableitung auch Beobachtungspaare aus dem unsichtbaren Theile des Spectrums heranzog, fand, dass alsdann nicht nur die Extrapolation auf weitere Beobachtungsgebiete ganz unbrauchbare Resultate lieferte, sondern dass der Cauchy'sche Ausdruck nicht einmal mehr als Interpolationsausdruck für das Intervall, aus dem er abgeleitet war, benutzt werden konnte. Die Constante A endlich nimmt verschiedene Werthe an[7]) je nach den der Rechnung zu Grunde gelegten Beobachtungselementen. — Es ergiebt sich also für die Cauchy'sche Formel, dass, abgesehen von den theoretischen, in der Vernachlässigung der Absorptionserscheinungen begründeten Bedenken, die Constante A derselben nicht als wirklicher Grenzwerth für unendlich grosse Wellenlängen angesehen werden kann. —

Die Prüfung der Helmholtz-Wüllner'schen Formel wurde durch Wüllner[8]) selbst an den bereits angeführten Messungen von Langley und Mouton an Flintglas und Quarz im ganzen Umfange des sichtbaren und unsichtbaren Spectrums vorgenommen und das Rechnungsresultat sehr mit der Beobachtung übereinstimmend gefunden; Brühl[9]) hingegen erhielt bei der Untersuchung stark dispergirender aromatischer Substanzen bereits im Umfange des sichtbaren Spectrums weniger befriedigende Ergebnisse. Bei einer Neuberechnung der Messungen von Langley und Mouton unter Wahl anderer Beobachtungspaare zur Constantenableitung fand denn Brühl (a. a. O.) auch die Genauigkeit der Formel abhängig von der Wahl der zur Ableitung benutzten Elemente. — Was die Ermittelung des dispersionsfreien Brechungsexponenten anlangt, so führt die Wüllner'sche Formel nur in dem Falle auf einen bestimmten Werth desselben, wenn die Constanten Q und P einander gleich werden. Unter diesen Umständen ($P = Q$) geht nach leichter Umformung die Gleichung über in die auch von Lommel[10]) abgeleitete Formel: $n^2 - 1 = Q\left(\frac{\lambda_m^2}{1 - \left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right)^2}\right)$ und für $\lambda = \infty$ wird der Brechungsexponent $n_\infty = \sqrt{1 + \lambda_m^2 Q}$. Die völlige Gleichheit von Q und P tritt aber, wie

[1]) Langley, Wiedem. Ann. 22, 598, 1884. — [2]) Brühl, Lieb. Ann. 236, 240, 1886. — [3]) Mouton, a. a. O. — [4]) Esselbach, Pogg. Ann. 98, 541, 1856. — [5]) Cornu, Journ. de physique [1] 10, 425, 1881. — [6]) Sarasin, C. R. 85, 1230, 1877. — [7]) Nasini, Acc. d. Linc. [3] 19, 1884. — [8]) Wüllner, Wiedem. Ann. 23, 306, 1884. — [9]) Brühl, Lieb. Ann. 236, 269, 1886. — [10]) Lommel, Wiedem. Ann. 3, 339, 1878; 8, 628, 1879.

die von Brühl (a. a. O.) ausgeführten Rechnungen zeigen, in Wirklichkeit kaum ein, die Ableitung des Grenzwerthes bleibt daher unsicher.

Die Ketteler'sche Formel ist eine sehr umfassende, sowohl in Bezug auf ihren Geltungsbereich als auch darin, dass sie bei Vernachlässigung einzelner Constanten andere Dispersionsformeln in sich schliesst. Vernachlässigt man das erste Glied, so hat man die dreiconstantige, das erste und letzte Glied die zweiconstantige Cauchy'sche Reihe; wird das letzte Glied $= 0$ gesetzt, so kommt die Redtenbacher'sche[1]) Formel. Als Interpolationsformel leistet sie, was sich zum Theil schon aus der gesteigerten Zahl der Constanten erklärt, sehr gute Dienste; wie die Rechnungen ihres Urhebers, ebenso die sehr sorgfältigen Messungen Weegmann's[2]) zeigen, weichen Rechnung und Beobachtung meist nur in der 5. Decimale des Brechungsindex von einander ab. Der Ermittelung eines dispersionsfreien Brechungsexponenten stellen sich jedoch auch bei ihr gewisse Schwierigkeiten in den Weg. Die Constanten der Formel haben nämlich alle ihre charakteristische Function; das erste Glied $-K\lambda^2$, das auf die Absorption der strahlenden Wärme zurückgeführt wird, erlangt erst im Ultraroth, das letzte im Ultraviolett seine Bedeutung, die Constante a deckt sich nahezu mit dem Brechungsindex für unendlich grosse Wellen n_∞. Um den Constanten diese ihre Bedeutung zu erhalten, ist es jedoch nothwendig, die Berechnung derselben auch aus einem dementsprechenden Intervalle vorzunehmen; legt man der Rechnung ein kleineres unter, so erleiden die Constanten eine Werthänderung, und ihre Bedeutung geht mehr oder weniger verloren. Zur Illustration für diese mögliche Verschiebung der Coëfficienten diene folgendes von Ketteler[3]) gegebene Beispiel:

Kalkspath.

Zur Ableitung benutztes Intervall:	K	a^2	D	λ_m^2
$A - R$ (λ 760—318)	0,01126	2,69428	1,1377	0,01735
$A - Cd$ 26 (λ 760—214) . . .	0,02058	2,70026	0,9836	0,01918.

Nach den Zahlen der ersten Horizontalreihe würde der dispersionsfreie Brechungsexponent ($= \sqrt{a^2}$) den Werth 1,6414, nach der zweiten den Werth 1,6432 annehmen. Auch die neueren ausgedehnten Untersuchungen von Rubens[4]) an Fluorit, Flintglas, Quarz, Steinsalz, Sylvin (λ ca. 400 bis 8000) bestätigen dies vollständig. Die Extrapolationen vermittelst der Ketteler'schen Formel, bis tief ins Ultraroth hinein gelangen in sehr vollkommenem Maasse, jedoch nur dann, wenn zur Constantenableitung ausser den im sichtbaren Spectrum gewonnenen Werthen wenigstens ein Punkt des bereits im Ultraroth liegenden Theiles der Dispersionscurve hinzugezogen wurde; bei Beschränkung auf lediglich die erstgenannten Beobachtungspaare ergaben sich bedeutende Differenzen. — Bei optisch-chemischen Untersuchungen steht aber sogar von dem sichtbaren Spectrum, das selbst etwa den 15. Theil des gesammten bis jetzt der Messung unterworfenen Spectrums ausmacht, gewöhnlich

---

[1]) Redtenbacher, Das Dynamidensystem. Mannheim 1857. — [2]) Weegmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 239, 1888. — [3]) Ketteler, Wiedem. Ann. **30**, 299, 1887. — [4]) Rubens, Wiedem. Ann. **53**, 267, 1894; **54**, 476, 1895.

nur ein Theil zu Gebote und so ist es schon wegen dieses praktischen Hindernisses unmöglich, für unsere Zwecke auch auf Grund der Ketteler'schen Formel zu dem gesuchten Grenzwerthe zu gelangen [1]).

Sämmtliche Dispersionsformeln, ältere wie neuere, genügen demnach der Forderung, einen dispersionsfreien Brechungsexponent zu liefern, nicht mit wünschenswerther Sicherheit; man beschränkt sich deshalb in letzter Zeit darauf, die rohen Brechungsindices für irgend einen bestimmten Strahl zu verwenden und den Einfluss der Dispersion als einen vorläufig nicht zu beseitigenden Uebelstand anzusehen [2]). Man benutzt meist einen Strahl des sichtbaren Spectrums von möglichst grosser Wellenlänge, entweder die rothe Linie des Wasserstoffs oder das bequemer zu erlangende Natronlicht. Welches Licht man wählt, ist ziemlich gleichgültig; die Anwendung der auf beide Arten ermittelten Zahlen liefert, wie wir später sehen werden, für die stöchiometrischen Beziehungen fast gleiches Ergebniss. Es ist dies auch im Allgemeinen vorauszusehen, da im Vergleich zu dem grossen Abstande beider Strahlen von λ_∞ die kleine Wellenlängendifferenz zwischen denselben wohl kaum in Betracht kommen, mit

---

[1]) Zu Interpolationen können alle Formeln gleichmässig gut dienen, nur sind die Gültigkeitsgrenzen verschieden gross. Als Geltungsbereich giebt Ketteler (a. a. O.) für die besprochenen Formeln folgende Grenzen: 1. Cauchy, dreiconstantig, von λ 430 — 180; zweiconstantig, von λ 430 — 320. 2. Wüllner, vom Ultraroth bis R ($\lambda = 318$). 3. Ketteler, von λ 2400 — 180. In den einfachen Fällen der Praxis, wo z. B. aus den für Li- und Na-Licht beobachteten Zahlen der Exponent für die rothe H-Linie oder aus Messungen für die Wasserstofflinien derjenige für die D-Linie ermittelt werden soll, wird man sich wohl meist der bequem zu handhabenden Cauchy'schen Reihe bedienen. Bei nicht zu starker Dispersion genügt die zweigliedrige Form, und die Constanten der Interpolationsformel berechnen sich, wenn n_1, λ_1 und n_2, λ_2 die zu einander gehörigen Beobachtungspaare bezeichnen und $\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda_1^2} = y$ gesetzt wird, aus den Gleichungen:

$$B = \frac{n_2 - n_1}{y}, \qquad A = n_1 - \frac{B}{\lambda_1^2}.$$

Bei Verwendung der dreigliedrigen Form sind natürlich drei Beobachtungen nöthig. Bezeichnet man (Brühl, Lieb. Ann. 235, 95, 1886) die Beobachtungspaare mit $n_\alpha \lambda_\alpha$; $n_\beta \lambda_\beta$; $n_\gamma \lambda_\gamma$; wo $\lambda_\alpha > \lambda_\beta > \lambda_\gamma$ und setzt:

$$x_1 = \left(\frac{1}{\lambda_\beta^2} - \frac{1}{\lambda_\alpha^2}\right); \qquad x_2 = \left(\frac{1}{\lambda_\gamma^2} - \frac{1}{\lambda_\alpha^2}\right);$$

$$y_1 = \left(\frac{1}{\lambda_\beta^4} - \frac{1}{\lambda_\alpha^4}\right); \qquad y_2 = \left(\frac{1}{\lambda_\gamma^4} - \frac{1}{\lambda_\alpha^4}\right); \qquad a = y_1 . x_2 - y_2 . x_1;$$

so ergeben sich die Constanten aus den Gleichungen:

$$C = \frac{(n_\beta - n_\alpha)\,x_2 - (n_\gamma - n_\alpha)\,x_1}{a},$$

$$B = \frac{(n_\gamma - n_\alpha)\,y_1 - (n_\beta - n_\alpha)\,y_2}{a},$$

$$A = n - \left(\frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}\right).$$

[2]) In der Literatur findet sich die Constante A der Cauchy'schen Gleichung noch öfter zu Rechnungen verwendet; wir werden dieselbe später häufiger anführen müssen.

anderen Worten, der Einfluss der Dispersion bei beiden nicht merklich verschieden sein wird. —

Brechungsexponent und Dichte. Refractionsconstante. 6. Im Allgemeinen hängen Brechungsexponent und Dichte der Körper so zusammen, dass stärker brechende, also optisch dichtere Substanzen auch höheres specifisches Gewicht aufweisen; in sehr zahlreichen Fällen tritt jedoch auch die umgekehrte Erscheinung auf. Einige ohne besondere Wahl den Landolt-Börnstein'schen „Physikalisch-chemischen Tabellen" entnommene Beispiele mögen dies zeigen:

	t	d	n_α		t	d	n_α
Phenylsenföl . . .	20°	1,1331	1,6419	Chinolin	20°	1,0947	1,6094
Jodbenzol	22°	1,8300	1,6124	Propyldioxysulfocarbonat . . .	26,2°	1,1966	1,5931
Aethylenbromid .	15°	2,1871	1,5368	Nitrobenzol . . .	20°	1,2039	1,5459
Methyljodid . . .	20°	2,2582	1,5243	Propyljodid . . .	20°	1,7427	1,5008

Man sieht, wie in jeder der Reihen die Dichte ständig ansteigt, in der ersten bis zum doppelten Werthe, während andererseits der Brechungsexponent stetig fällt.

Ferner ändert sich aber auch die Dichte eines einzelnen Körpers je nach den Umständen unter denen er sich befindet, der Temperatur oder dem Drucke, denen derselbe ausgesetzt ist, und mit dieser Dichteänderung geht, ohne dass sich in dem chemischen Aufbau der Substanz eine Veränderung vollzogen hätte, eine entsprechende Verschiebung des Brechungsindex parallel. Man wird nun für jeden Körper den Brechungsexponenten als Function der Dichte resp. Temperatur durch eine passende Formel, etwa die gewöhnliche steigende Potenzenreihe u. s. w. darstellen können, solche specielle Formeln werden jedoch aus verschiedenen Gründen zum Vergleiche ganzer Körperreihen wenig geeignet sein. Es handelt sich vielmehr, wenn man auf Zusammenhang zwischen Brechung und Constitution eingehen will, darum, eine Beziehung allgemeiner Art zwischen Brechungsindex und Dichte d ausfindig zu machen, die bei allen Aenderungen der letzteren, auch denen des Aggregatzustandes, constant bleibt, vorausgesetzt natürlich, dass bei der Dichteänderung das Molecül seine ursprüngliche Beschaffenheit behält. Für eine Function dieser Eigenschaft, die sogenannte „*Refractionsconstante*", die also den Brechungsindex darstellt, befreit von dem Einflusse der zufälligen und wechselnden Dichte des Körpers, sind im Laufe der Zeit eine ganze Reihe von Formeln aufgestellt worden, und zwar, analog den Dispersionsformeln, theils auf Grund theoretischer Erwägungen, theils auf rein empirischem Wege.

Die wichtigsten derselben sind folgende:

$$(1)\quad \frac{n^2-1}{d} \text{ (Laplace)}, \qquad (2)\quad \frac{n-1}{d} \text{ (Gladstone)},$$

$$(3)\quad \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d} \text{ (Lorenz und Lorentz)}^{1)}.$$

Formel (1) wurde von Laplace[2]) angegeben. Die von ihm entwickelte

---

[1]) Anstatt $1/d$ findet man häufig in diese Formeln gesetzt v, das Volumen der Masseneinheit. — [2]) Laplace, Mécanique céleste 4, 264.

Gleichung lautet $\frac{n^2 - 1}{d} = \frac{4\,K}{v^2}$, wo v die Geschwindigkeit des Lichtes im Vacuum bedeutet und K für ein Integral steht, das die Anziehung zwischen Körper- und Lichttheilchen misst. Die Factoren der rechten Seite sind constant, also muss auch der links stehende Ausdruck unter allen Umständen constant bleiben. Der Ausdruck $\frac{4\,K}{v^2}$ stellt demnach die relative Intensität dar, mit welcher der Körper auf das Licht einwirkt; man hat daher den identischen Werth $\frac{n^2 - 1}{d}$ als *„specifisches Brechungsvermögen“*, das Product des Ausdruckes in die Dichte des Körpers $= n^2 - 1$ die *„brechende Kraft“* dieses bestimmten Körpers genannt. Der Ausdruck „specifisches Brechungsvermögen“ wurde dann übertragen auch auf die von den später aufgestellten, anders gestalteten Formeln gelieferten Werthe. — Wie aus der Bedeutung von K hervorgeht, ist die Formel auf Grund der Newton'schen Emissionshypothese entwickelt, mit dem Falle dieser Hypothese musste sie ihre Berechtigung verlieren und konnte höchstens den Rang eines empirischen Ausdruckes beanspruchen. Allerdings wurde nachträglich versucht, auch auf Grund der Wellenlehre theoretisch den gleichen Ausdruck zu entwickeln und zwar von Hoek[1]) und Schrauf[2]). Beider Ausführungen haben nicht vermocht sich Anerkennung zu verschaffen. —

Den zweiten Ausdruck, $\frac{n - 1}{d}$, fanden Dale und Gladstone[3]) rein empirisch bei der Untersuchung einer Reihe von organischen Flüssigkeiten, nachdem allerdings vorher bereits Beer[4]) darauf hingewiesen hatte, dass bei Gasen das Product des Ueberschusses des Brechungsexponenten über 1 in das specifische Volumen einen stets gleichen Werth besitze. Trotz der rein empirischen Herleitung kann man auch diesem Ausdrucke eine leicht verständliche physikalische Bedeutung unterlegen[5]). Die eingangs gegebene Definition $n = 1/v$ liefert mit dem Ausdrucke für die Geschwindigkeit der gleichförmigen Bewegung $v = s/t$ die Beziehung $n = t/s$; der Brechungsexponent stellt also die Zeit dar, die ein Lichtstrahl benöthigt, eine bestimmte Schicht eines beliebigen Körpers zu durchstreichen, wenn man die Zeit zur Zurücklegung der gleichen Strecke im Vacuum als Einheit setzt. $n - 1$ ist also der Zeitverlust. Multiplicirt man diesen Werth, wie es bei stöchiometrischen Untersuchungen (§. 10) zu geschehen pflegt, mit dem Molecularvolumen $\frac{M}{d}$, so geben für verschiedene Substanzen $\frac{n_1 - 1}{d_1} M_1$, $\frac{n_2 - 1}{d_2} M_2$ u. s. w. das Maass für den verschiedenen Zeitverlust, den ein Lichtstrahl erleidet, wenn er eine gleiche Anzahl Molecüle der zu vergleichenden Substanzen durcheilt.

Der dritte der angeführten Ausdrücke ist im Gegensatze zur Glad-

---

[1]) Hoek, Pogg. Ann. **112**, 347, 1861. — [2]) Schrauf, Pogg. Ann. **119**, 471, 1863. Physikal. Studien S. 33. — [3]) Dale und Gladstone, Phil. trans. **148**, 887, 1858. — [4]) Beer, Einleitung in die höhere Optik, Braunschweig 1853, S. 35. — [5]) Le Blanc und Rohland, Zeitschr. f. phys. Chem **19**, 261, 1896.

stone'schen Formel rein theoretisch erhalten worden und zwar fast gleichzeitig, jedoch auf verschiedenem Wege von H. A. Lorentz (Holland) und L. Lorenz (Dänemark). Lorentz[1]) leitet die Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot v = const.$ aus der von Maxwell aufgestellten elektromagnetischen Theorie des Lichtes unter der Voraussetzung ab, dass der sich zwischen den Molecülen befindende Aether dieselben Eigenschaften besitze wie im leeren Raume, ausgenommen vielleicht in der unmittelbaren Nähe der Molecüle. Wegen der complicirten Rechnungen, auf Grund deren er von diesem Ausgangspunkte auf mehrfache Art zur Endgleichung gelangt, sei auf die Originalarbeit verwiesen; einige Sätze des Verfassers, in die er eine seiner Ableitungen zusammenfasst, dürften wenigstens einen Einblick in den Gedankengang gewähren. „Nimmt man dann noch weiter (neben den erwähnten Voraussetzungen) an, dass in jedem Molecül eines isotropen Körpers von einer elektromotorischen Kraft ein derselben proportionales und gleichgerichtetes elektrisches Moment erregt wird und dass auch für sehr kleine Entfernungen das Coulomb'sche Gesetz gilt, so führt die Rechnung zu einer Beziehung zwischen dem specifischen Inductionsvermögen K eines nichtleitenden Körpers und seiner Dichte. Verbindet man dieses Resultat mit der von Maxwell gefundenen Gleichung $K = n^2$, so findet man, dass bei Aenderung der Dichte die Grösse $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d} = const.$ sein muss." — Zu genau derselben Beziehung gelangt Lorenz[2]) auf Grund der Gesetze der Lichtbewegung nach der gewöhnlichen Theorie, ausgehend von der Annahme, dass die Körper aus Molecülen bestehen, in deren Zwischenräumen sich das Licht mit derselben Geschwindigkeit fortpflanzt, wie im leeren Raume. Lediglich zur Erleichterung der Rechnung wird dann noch vorausgesetzt, dass der Körper isotrop sei und seine Molecüle kugelförmige Gestalt besitzen. — In den Formeln beider Autoren steht n für den dispersionsfreien Brechungsexponent; die physikalische Bedeutung des Ausdruckes ist die, dass er, der Theorie gemäss, dasjenige Volumen bedeutet, das von den Molecülen der Masseneinheit thatsächlich eingenommen wird[3]). —

7. Es erhebt sich nun die für die Chemie wichtigste Frage, inwieweit die einzelnen Formeln ihrem Zwecke, eine von Temperatur und Druck unabhängige Constante zu liefern, wirklich entsprechen. Diese Frage kann nur durch das Experiment, Bestimmung des Brechungsindex bei wechselnder Dichte, entschieden werden. Drei Wege bieten sich, Aenderungen der Dichte hervorzubringen, Aenderung der Temperatur, Aenderung des Druckes, Herstellung von Gemischen zweier Körper verschiedener bekannter Dichte in bestimmtem Verhältniss. Sämmtliche Methoden, die wir kurz Temperatur-, Druck-, Mischungsmethode nennen wollen, sind zur Prüfung der fraglichen Formeln herangezogen worden.

Die Formel $n^2 - 1/d$ wurde zuerst durch Biot und Arago[4]) an Gasen geprüft. Dieselben fanden, dass die Brechung der Gase sich pro-

[1]) Lorentz, Wiedem. Ann. **9**, 641, 1880. — [2]) Lorenz, Wiedem. Ann. **11**, 70, 1880. — [3]) Exner, Wien. Acad. Ber. **91**, 850, 1885. Monatsh. Chem. **6**, 249, 1885. — [4]) Biot und Arago, Gilb. Ann. **25**, 345; **26**, 36, 1807.

portional der Dichte ändere, also der Ausdruck $(n^2 - 1)v$ constant sei. Diese Constanz wurde dann durch zahlreiche Messungen späterer Beobachter an Gasen und Dämpfen bestätigt [1]). Wie jedoch bereits Arago und Petit [2]), welche die Biot-Arago'schen Versuche fortsetzten, hervorheben, ist bei der Geringfügigkeit der brechenden Kraft der Gase der Laplace'sche Ausdruck durchaus nicht der einzige, der unter diesen Umständen constant bleibt. Man kann zahlreiche Ausdrücke der Form $n^x - 1$ aufstellen, die bei nicht zu grossem x der Bedingung ebenso gut genügen. Wandten Arago und Petit grössere Dichteänderungen an, indem sie Flüssigkeiten und die Dämpfe derselben mit einander verglichen — es wurde untersucht Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloräthyl — so blieb in keinem Falle $(n^2 - 1)v$ constant, immer waren diese Werthe für Dämpfe merklich kleiner als für Flüssigkeiten. — Dass die Formel auch bei Dichteänderungen von Flüssigkeiten nicht zutrifft, zeigten zuerst Dale und Gladstone [3]):

	Schwefelkohlenstoff:			Alkohol:			
t	11°	22,5°	36,5°	0°	20°	40°	60°
$1/d$	0,9554	0,9685	0,9854	0,9132	0,9326	0,9534	0,9762
A	1,5960	1,5865	1,5753	1,3598	1,3518	1,3435	1,3347
$\frac{A^2 - 1}{d}$	1,4782	1,4714	1,4599	0,7754	0,7716	0,7675	0,7628

Wie man sieht, sinken, was von vielen späteren Beobachtern bestätigt wurde, die Werthe der letzten Reihe stetig mit wachsender Temperatur [4]). —

Was die Gladstone'sche (2) und Lorenz-Lorentz'sche Formel (3), angeht, so können dieselben gleichzeitig besprochen werden. Wenn auch ihrer zeitlichen Entstehung nach verschieden, so werden doch beide heute noch nebeneinander gebraucht und das einschlägige Beobachtungsmaterial ist vielfach gleichmässig zur Prüfung beider Formeln angewendet worden. Als Endergebniss zahlreicher, durchweg mit grösster Sorgfalt ausgeführter Experimentaluntersuchungen [5]) hat sich Folgendes herausgestellt:

---

[1]) S. u. A. Dulong, Pogg. Ann. **6**, 393, 1826. Le Roux, C. R. **51**, 171, 1860. Ann. chim. phys. **61** [3], 385, 1861. Ketteler, Ueber die Farbenzerstreuung der Gase, Bonn 1865. Mascart, C. R. **78**, 617, 679, 1874; **86**, 1182, 1878. Lorenz, Wiedem. Ann. **11**, 70, 1880. Prytz, Wiedem. Ann. **11**, 104, 1880. — [2]) Arago und Petit, Ann. chim. phys. **1**, 1, 1816. — [3]) Dale und Gladstone, Phil. Transact. **153**, 321, 1863; vergl. auch Landolt, Pogg. Ann. **123**, 595, 1864. — [4]) Die hier und im Folgenden in beschränktem Umfange angeführten Zahlenbeispiele sollen selbstverständlich mehr zur Illustration der Grösse der Abweichungen dienen, als zur eigentlichen Beweisführung; hierfür muss auf das in der angegebenen Literatur sich findende sehr reichhaltige Material verwiesen werden. — [5]) Vergl. u. A. a) **Temperaturmethode**: Landolt, Pogg. Ann. **123**, 595, 1864; Wüllner, Pogg. Ann. **133**, 1, 1868; Rühlmann, Pogg. Ann. **132**, 202, 1867; L. Lorenz, Wiedem. Ann. **11**, 70, 1880; Prytz, Wiedem. Ann. **11**, 104, 1880; Damien, Journ. de physique **10**, 394, 431, 1881; Nasini und Bernheimer, R. Acc. d. Linc. Serie 3. Memor. vol. **18**, 1883; Ketteler, Wiedem. Ann. **30**, 290, 1887; Knops, Inaug.-Diss., Bonn 1887; Lieb. Ann. **248**, 175, 1888; Weegmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 257, 1888; Perkin, Journ. chem. soc. **61**, 290, 309, 1892; Eykman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**, 163, 1893; **14**, 185, 1895. b) **Mischungsmethode**: Landolt, Lieb. Ann. Suppl. **4**, 1, 1865; Pogg. Ann. **123**, 623, 1864; Lieb. Ann. **213**, 75, 1882; Wüllner, Pogg. Ann. **133**, 1, 1868; Johst, Wiedem. Ann. **20**, 47, 1883. c) **Druckmethode**: Quincke, Wiedem. Ann. **19**, 401, 1883; Zehnder, Wiedem. Ann. **34**, 91, 1888.

I. Temperaturmethode.

1. Der Aggregatzustand wechselt nicht bei der Temperaturerhöhung.

a) Flüssige Substanzen. *Beide Formeln ergeben leidliche Constanz; die Abweichungen sind bei beiden ziemlich gleicher Ordnung; fast stets zeigt die n-Formel mit steigender Temperatur fallende, die n^2-Formel mit steigender Temperatur steigende Werthe.*

Für die Gladstone'sche Formel konnte beispielsweise Wüllner (a. a. O.) bei den von ihm untersuchten Substanzen den „Gang" der Constanten mit wachsender Temperatur als lineare Function der letzteren darstellen. Er fand:

Glycerin	$0{,}35978 - 0{,}0000301\,t$	
Alkohol	$0{,}44396 - 0{,}0000082\,t$	für
Schwefelkohlenstoff . . .	$0{,}46496 - 0{,}0000424\,t$	$t = 10$ bis 30^0
Chlorzinklösung ($d = 3{,}95$)	$0{,}25126 + 0{,}0000028\,t$	

Lediglich bei Chlorzinklösung wächst der Werth mit steigender Temperatur. — Weegmann (a. a. O.) fand gleichfalls obige Regel für das Temperaturintervall von 10 bis 30⁰ an sämmtlichen 12 von ihm sehr sorgfältig gemessenen Flüssigkeiten, meist halogenirten Aethanderivaten, bestätigt. Einige Zahlen seien angeführt:

	t	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$\varDelta_{10^0}$	$\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	$\varDelta_{10^0}$
Aethylenchlorid . . .	10^0	0,35371		0,21140	
			— 12		+ 27
	20^0	0,35359		0,21167	
			— 19		+ 22
	30^0	0,35340		0,21189	
Aethylbromid	10^0	0,28959		0,17410	
			— 26		+ 17
	20^0	0,28933		0,17427	
			— 27		+ 16
	30^0	0,28906		0,17443	
Anilin	10^0	0,56723		0,32501	
			— 46		+ 28
	20^0	0,56677		0,32529	
			— 30		+ 35
	30^0	0,56647		0,32564	

Die Bestimmungen sind genau auf 0,00006 für den Brechungsindex, auf 0,0001 für die specifische Brechung. Im Allgemeinen zeigen die $\varDelta_{10^0}$ Schwankungen in Stellen der 5. Decimale:

für die n-Formel von — 2 bis — 74; entspr. 0,1 bis 1,3 pro Mille des Werthes.
„ „ n^2- „ „ + 8 „ + 35; „ 0,5 „ 1,1 „ „ „ „

Ueber ein weit grösseres Temperaturintervall (15 bis 140⁰) erstrecken sich Eykman's (a. a. O.) Versuche an 28 Substanzen (Kohlenwasserstoffe, Ketone, fette Säuren, Ester u. s. w.). Er gelangt zu ganz gleichem Resultat: Abnahme mit steigender Temperatur für die n-Formel, Zunahme für die n^2-Formel. Es folgen einige, die grössten Differenzen für beide Formeln zeigenden Messungen der Molecularrefraction (§. 10):

	M	t	$(n_\alpha - 1)v.M$	$\varDelta$	$\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \cdot Mv$	$\varDelta$	$\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha + 0{,}4} \cdot Mv$	$\varDelta$
Isosafrol	162	$17{,}6^0$	82,36	— 6,3	47,39	+ 12,7	107,43	+ 0,9
$C_{10}H_{10}O_2$ . . .		$141{,}1^0$	81,84		47,98		107,54	
Diphenyläthylen	180	22^0	105,30	— 6	60,10	+ 13,0	136,94	+ 1,1
$C_{14}H_{12}$		$143{,}4^0$	104,68		60,88		137,10	
Chinolin	129	$16{,}2^0$	72,48	— 7	41,11	+ 11,9	94,05	± 0
C_9H_7N		141^0	71,98		41,60		94,05	

Die Differenzen sind Tausendstel des Werthes, sie schwanken innerhalb der ganzen Versuchsreihe für die Gladstone'sche Formel von — 6 bis — 8, für die Lorenz'sche von + 7 bis + 13 Tausendstel. Die letzten Columnen beziehen sich auf eine später zu erörternde Formel. — Gleiche Resultate gaben die von Ketteler[1]) an Schwefelkohlenstoff angestellten Versuche. —

b) Gase. *Beide Formeln geben gleich gute Constanz.*

Es folgt dies einfach aus der erwiesenen Constanz des Ausdruckes $(n^2 - 1)v$ (s. oben) und der Proportionalität der Ausdrücke

$2(n-1)$ Laplace; $(n-1)$ Gladstone; $^2/_3(n-1)$ Lorenz,

in welche die ursprünglichen Formeln übergehen, wenn man n dort, wo es nicht als Minuend auftritt, $=1$ setzt. Dies ist aber bei Gasen zulässig, da der Brechungsexponent derselben nur sehr wenig von der Einheit abweicht.

2. Der Aggregatzustand wechselt bei der Temperaturerhöhung.

a) *Geht ein flüssiger Körper in den Gaszustand über, so zeigen die Refractionsconstanten für beide Zustände, berechnet nach der n^2-Formel, übereinstimmende Werthe, meist bis in die dritte Decimale; berechnet hingegen nach der n-Formel, für Intervalle von 20 bis 100°, Abweichungen bis in die zweite Decimale. Die n-Formel ergiebt auch hier stets abnehmende Werthe bei steigender Temperatur, das Vorzeichen der nach der n^2-Formel erhaltenen Differenzen wechselt unter Umständen.*

	t der Flüssigkeit	$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot v$		Δ	$(n_D - 1)_v$		Δ
		Dampf $t=100^0$	Flüssigkeit		Dampf $t=100^0$	Flüssigkeit	
Wasser	10°	0,2068	0,2061	+ 0,0007	0,3101	0,3338	— 0,0237
Schwefelkohlenstoff	10°	0,2898	0,2805	+ 93	0,4347	0,4977	— 630
Chloroform	10°	0,1796	0,1790	+ 6	0,2694	0,3000	— 306
Aethyljodid . . .	10°	0,1571	0,1557	+ 14	0,2357	0,2663	— 306
Aethylalkohol . .	10°	0,2825	0,2804	+ 21	0,4238	0,4583	— 345
Aethyläther . . .	10°	0,3068	0,3026	+ 42	0,4602	0,4935	— 333
Aethylacetat . . .	10°	0,2683	0,2547	+ 136	0,4025	0,4173	— 148
Methylpropionat .	9,7°	0,2498	0,2512	— 14	0,3747	0,4124	— 377
Methylacetat . . .	14,8°	0,2399	0,2375	+ 24	0,3599	0,3876	— 277
Aethylformiat . .	9,1°	0,2419	0,2437	— 18	0,3629	0,3989	— 360
Aethylenchlorid .	12,5°	0,2029	0,2129	— 100	0,3044	0,3561	— 517
Aethylidenchlorid .	8,8°	0,2128	0,2139	— 11	0,3192	0,3551	— 359
Methyljodid . . .	20°	0,1331	0,1364	— 33	0,1997	0,2340	— 343
Methylalkohol . .	12,6°	0,2559	0,2567	— 8	0,3839	0,4154	— 315
Propyljodid . . .	23°	0,1566	0,1706	— 140	0,2349	0,2898	— 549
Aceton	13,4°	0,2777	0,2777	± 0	0,4166	0,4535	— 369
Benzol	21,3°	0,3253	0,3347	— 94	0,4880	0,5692	— 812

Die Messungen der ersten Hälfte der Tabelle sind von Lorenz[2]), der zweiten von Prytz[3]) ausgeführt, für die Dämpfe unter Anwendung

[1]) Ketteler, Wiedem. Ann. **35**, 698, 1888. — [2]) Lorenz, Wiedem. Ann. **11**, 70, 1880. — [3]) Prytz, Wiedem. Ann. **11**, 104, 1880.

des Interferentialrefractors; die Columne $(n-1)v$ ist von Brühl (Zeitschrift phys. Chem. 7, 4, 1891) berechnet. Wie man ersieht, schwanken die Werthe der Differenzen in Procenten des Gesammtwerthes

für die n^2-Formel von ± 0 bezw. 0,33 (Chloroform) bis 8,2 (Propyljodid)
„ „ n-Formel „ 3,5 (Aethylacetat) „ 19 (Propyljodid).

b) *Beim Uebergange eines festen Körpers in den flüssigen Zustand scheint die Gladstone'sche Formel bessere Resultate zu liefern als die Lorenz'sche.*

Es liegen allerdings nur Messungen vor, welche Damien (a. a. O.) an festem und flüssigem Phosphor (in überkühltem Zustande) anstellte[1]).

	t	$\frac{A^2-1}{A^2+2}\cdot v$	Δ	$(A-1)v$	Δ
P fest flüssig	29,2°	0,2786 0,2814	0,0028	0,5617 0,5617	—
fest flüssig	34,7°	0,2787 0,2817	0,0030	0,5616 0,5616	—
fest flüssig	37,5°	0,2788 0,2818	0,0030	0,5616 0,5615	0,0001

II. Mischungsmethode.

Bei Gemengen liefert die Gladstone'sche Formel bei weitem übereinstimmendere Resultate als die Lorenz'sche.

Bezeichnet man die beobachtete Refractionsconstante eines aus zwei Bestandtheilen bestehenden Flüssigkeitsgemisches mit P, die bekannten Refractionsconstanten der Einzelbestandtheile mit P_1, P_2, die absoluten Gewichtsmengen dieser in der Mischung enthaltenen Bestandtheile mit p_1, p_2, so muss, falls P wirklich constant ist, die Gleichung bestehen: $P(p_1+p_2) = P_1 p_1 + P_2 p_2$. Inwiefern diese von der vorausgesetzten Constanz geforderte Gleichheit beider Seiten bei Gemischen, unter Anwendung beider Berechnungsformeln, wirklich vorhanden ist, zeigen nachstehende Messungen von Wüllner (a. a. O.). Die Rubrik für die Lorenz'sche Formel ist von Ostwald (Lehrb. d. allgem. Chem., 2. Aufl. 1891, I. 421) berechnet.

Glycerin und Wasser ($t = 20°$).

		Lorenz'sche Formel			Gladstone'sche Formel		
Glycerin p_1	Wasser p_2	$P(p_1+p_2)$ (beob.)	$P_1p_1+P_2p_2$ (berechnet)	Δ in $^1/_{1000}$	$P(p_1+p_2)$ (beob.)	$P_1p_1+P_2p_2$ (berechnet)	Δ in $^1/_{1000}$
1	—	0,21513	—	—	0,35918	—	—
3,7	1	0,99697	0,99704	0,07	1,65110	1,65360	0,16
1	1	0,41680	0,41618	1,5	0,68336	0,68381	0,7
$^1/_2$	1	0,30893	0,30862	1,0	0,50394	0,50422	0,6
—	1	0,20106	—	—	0,32463	—	—

Für andere Mischungen waren die Differenzen in Tausendsteln des Werthes:

---

[1]) Vergl. hierzu §. 46, S. 645, Anm. 2.

	Glycerin und Alkohol				Chlorzinklösung und Wasser			Schwefelkohlenstoff u. Alkohol		
Mischungsverh. $p_1 : p_2$.	4:1	2:1	1:1	0,5:1	4:1	2:1	1:1	4:1	2:1	1:1
Δ n^2-Formel	18	14	12	4	1,2	5	4	4,6	4	4,3
Δ n-Formel	0,1	1,1	1,9	0,0	0,8	2,9	2	5	7	0,2

Gleiches Resultat, zu Gunsten der n-Formel, ergeben die Untersuchungen von Landolt[1]). Es wurde P berechnet nach der Gleichung $P = \frac{P_1 p_1 + P_2 p_2}{p_1 + p_2}$ unter Zugrundelegung beider Refractionsconstanten und mit dem beobachteten P verglichen. Nachstehend für einige Mischungen die Differenzen in Stellen der 4. Decimale von P.

	Methyl- und Aethylalkohol	Aethyl- und Amylalkohol	Essig- und Buttersäure	Bittermandelöl u. Ameisensäure	Alkohol und Schwefelkohlenstoff		Alkohol und Aether
$p_1 + p_2$.	99 + 88	92 + 88	60 + 88	106 + 46	28,4 + 71,6	87,2 + 12,8	29,8 + 70,2
n-Formel .	+ 5	— 1	— 5	± 0	+ 1	+ 1	+ 2
n_2-Formel	— 1	— 2	— 4	— 12	— 16	— 11	+ 3

Die Differenzen sind bei beiden Formeln bald positiv, bald negativ; besonders bei stark brechenden Substanzen versagt die n^2-Formel.

Verwendet man endlich, wie Landolt (a. a. O.) fand, beide Formeln zur optischen Analyse von Gemengen, d. h. berechnet man aus den bekannten P_1 und P_2 und dem gemessenen P die Mengen der Einzelbestandtheile p_1 und p_2, so ergiebt die n-Formel Abweichungen vom wirklichen Mischungsverhältnisse in Höhe von 0,1 bis 0,3 Proc., die n^2-Formel 1,1 bis 1,4 Proc.

III. Druckmethode.

Werden die Aenderungen der Dichte durch Druck bewerkstelligt, so zeigt die Gladstone'sche Formel sich der Lorenz'schen überlegen.

Zu den von Quincke und von Zehnder (a. a. O.) angestellten Versuchen diente der Interferentialrefractor. Behufs Prüfung der Formeln berechnete man aus den Messungen die Compressibilität des Wassers μ, d. h. die Abnahme der Volumeinheit bei Zunahme des Druckes um eine Atmosphäre, unter der Voraussetzung, dass entweder die Gleichung $(n-1)v = const.$ oder $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot v = const.$ Gültigkeit habe. Es fand sich:

Frauenhof. Linie	C	D	E	F	G	Direct gemessen:	
t	20,4°	20,42°	19,6°	18,12°	19,4°		
$\mu \cdot 10^6$ Quincke n-Formel .	44,69	45,51	45,43	45,52	44,66	$\mu \cdot 10^6$	46,15 b. 18° (Grassi)
$\mu \cdot 10^6$ Quincke n^2-Formel .	40,60	41,31	41,22	41,26	40,40	—	45,63 b. 22,9° (Quincke

[1]) Landolt, Pogg. Ann. 123, 623, 1864; Lieb. Ann. Suppl. 4, 1, 1865; 213, 75, 1882.

	t	$\mu \cdot 10^6$ berechnet n-Formel	$\mu \cdot 10^6$ berechnet n^2-Formel	$\mu \cdot 10^6$ direct gemessen (Röntgen u. Schneider)
Zehnder	$\pm 0^0$	50,49	—	51,2
	$+ 9^0$	47,70	—	48,1
	$+ 18^0$	45,79	41,5	46,2

Wie man sieht, zeigen die aus den optischen Versuchen unter Voraussetzung $(n - 1)\, v = const.$ berechneten Werthe des Compressionscoëfficienten bei beiden Beobachtern eine in Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten sehr gute Uebereinstimmung mit den direct gemessenen; die Lorenz'sche Formel liefert ganz ungenügende Resultate. —

Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass weder die Gladstone'sche noch die Lorenz-Lorentz'sche Formel einen bei Dichteänderungen *völlig constant* bleibenden Werth liefern. Zur Vergleichung von Flüssigkeiten mit ihren Dämpfen wird am besten lediglich die n^2-Formel angewendet, bei Gemengen nur die n-Formel; bei *Flüssigkeiten ohne Aenderung des Aggregatzustandes* erscheint es *ziemlich gleichgültig*, welcher man den Vorzug giebt. Der Vortheil der rein theoretischen Ableitung, den die Lorenz'sche Formel auf den ersten Blick gegenüber der Gladstone'schen hat, kann nicht allzusehr in die Wagschaale fallen, da die Ableitung zum Theil wenigstens auf noch unbewiesenen Voraussetzungen gegründet ist; andererseits darf aber auch bei der Beurtheilung der Prüfungsergebnisse nicht vergessen werden, dass der Lorenz'sche Ausdruck sich eigentlich auf den dispersionsfreien Brechungsexponenten bezieht, während, wie oben gezeigt, es uns bis jetzt nicht gelungen ist, diese Bedingung zu realisiren. — Bei der späteren, fast ausschliesslich auf Messungen an Flüssigkeiten beruhenden Ableitung der Beziehungen zwischen Brechungsindex und Körperconstitution mögen daher beide Formeln gleichmässig in Anwendung gezogen werden. —

8. Da, wie eben auseinandergesetzt, mit keiner der Formeln ein absoluter Anschluss an die Erfahrung erzielt werden kann, so hat man vielfach Versuche gemacht, auf empirischem Wege an denselben Verbesserungen anzubringen, resp. ganz neue Formeln aufzustellen. — Führt man z. B. in die Lorenz'sche Formel einen wechselnden Coëfficienten x ein, also $\frac{n^2 - 1}{n^2 + x} \cdot v = const.$ und berechnet den Mittelwerth desselben jedes Mal aus den vorliegenden Versuchsreihen, so wird die derart geänderte Formel rückwärts wieder sehr viel bessere Uebereinstimmung mit der Beobachtung zeigen als die mit dem allgemeinen Coëfficienten 2. Es liegen einige Rechnungen vor, die über die möglichen Schwankungen dieses Coëfficienten Auskunft geben. So berechnete Ketteler[1]) — der dies Verfahren übrigens nicht zur Verbesserung der n^2-Formel anwendete, sondern eben um die Inconstanz der letzteren evident hervortreten zu lassen — x an den Wüllner'schen Messungen: bei Glycerin $= 2$, bei einer Mischung von 1 Alkohol und 2 Glycerin $= 3{,}25$, bei Alkohol $= 4$, bei Schwefelkohlenstoff $= 4{,}25$; die Knops'schen Messungen ergaben Schwankungen zwischen 3,1 und 4,8, die Weegmann'schen zwischen 2,9 und 3,8; Schütt[2]) endlich fand für die von ihm untersuchten Kochsalz-

[1]) Ketteler, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 908, 1888. — [2]) Schütt, Zeitschr. phys. f. Chem. 5, 349, 1890.

lösungen gute Uebereinstimmung, wenn er x zu 0,72 setzt. Diese Coëfficienten gehen im Werthe weit aus einander; bei zahlreicheren bezüglichen Rechnungen würde sich das Gesammtmittel vielleicht wieder der Lorenz'schen Zahl 2 nähern. — Eykman[1]) hat seine im Vorhergehenden erwähnten Bestimmungen dazu benutzt, um an der Lorenz'schen Formel eine Verbesserung anzubringen. Durch einfache Umformung erhält die Gladstone'sche Formel $(n-1)v$ die Gestalt $\frac{n^2-1}{n+1}\cdot v$, sie unterscheidet sich also von der Lorenz'schen nur durch den Divisor. Da mit wachsender Temperatur die n-Formel abnehmende, die n^2-Formel zunehmende Werthe liefert, so stellte sich Eykman die Aufgabe, einen Divisor zu finden, der zwischen den Werthen n^2+2 und $n+1$ liegend, der Beobachtung besser Genüge leistet. Mit Hülfe eines hier nicht wiederzugebenden Rechnungsverfahrens findet er für die von ihm untersuchten Körper $n+0{,}4$ am zweckmässigsten. In der That liefert die Formel $\frac{n^2-1}{n+0{,}4}$ (s. S. 581) gegenüber den älteren Ausdrücken vorzügliche Resultate. — Zecchini[2]) schlägt als besten Ausdruck für die Refractionsconstante vor $\frac{n^2-1}{n^3+2}\cdot v$ und belegt seine Ansicht durch umfangreiche Rechnungen; Edwards[3]) empfiehlt einen Ausdruck der Form $\frac{n-1}{n\,.\,d}$. Der letztere leitet sich einfach ab aus der Definition des Brechungsindex $n=\frac{1}{v}$ und der hypothetischen Annahme, dass sich die Verzögerung der Lichtgeschwindigkeit in einem Körper, $1-v$, stets proportional der Dichte der Substanz ändern soll.

Alle diese Ausdrücke sind übrigens bis jetzt an einem wesentlich beschränkteren Untersuchungsmateriale geprüft als die Gladstone'sche und Lorenz'sche Formel; ebenso sind die zur Lösung von Constitutionsfragen nöthigen, ausserordentlich umfangreichen Rechnungen fast durchgängig mit Hülfe dieser letzteren Formeln angestellt. Schon aus diesem praktischen Grunde müssen wir, selbst wenn einer oder der andere neue Ausdruck den älteren in der Constanz überlegen sein sollte, für unsere Zwecke vorläufig an den älteren festhalten.

9. Einen vom Vorhergehenden verschiedenen Weg schlägt Ketteler[4]) ein, um die Beziehungen zwischen Dichte und Brechungsindex zum Ausdruck zu bringen. Während die bisher besprochenen Formeln dies durch *eine* Constante versuchen, benutzt er zu diesem Zweck eine *zweiconstantige* Formel. Er giebt den Ausdruck:

(1) $(n^2-1)(v-\beta)=M$, wo v das thatsächlich an der Substanz zu beobachtende specifische Volumen, also das Volumen der Masseneinheit bei discreter Anordnung (Molecüle + Aether), β das Volumen der Masseneinheit bei continuirlicher Anordnung, also bei unendlichem Drucke (nur Molecüle, Aether hinausgepresst), bedeutet. $v-\beta$ entspricht daher dem

---

[1]) Eykman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 185, 1895. — [2]) Zecchini, Gaz. chim. ital. **25**, II., 269, 1895. — [3]) Edwards, Amer. chem. Journ. **16**, 625; **17**, 473, 1894. — [4]) Ketteler, Wied. Ann. **33**, 356, 1888; **35**, 662, 1888.

Volumen des zwischen den Molecülen befindlichen Aethers. M steht allgemein für eine Molecularfunction.

Für den gasförmigen Zustand, wo β gegen v verschwindet, wird die Formel zur Laplace'schen Gleichung

(2) $(n^2-1)v = M_1 = const.$, für den Fall $\beta = 1/_3 M$ geht sie in die Lorenz'sche Formel über. Die Ketteler'sche Formel begreift also die gesammten Ausdrücke als Specialfälle in sich. — Entsprechend nun der Thatsache, dass die Refractionsconstante eines flüssigen Körpers, nach der Laplace'schen (und auch Gladstone'schen) Formel berechnet, stets grösser ist, als die Refractionsconstante des gasförmigen Zustandes, giebt Ketteler, zur Ueberbrückung dieses Sprunges, der letzteren ein mit steigender Temperatur abnehmendes Zusatzglied:

(3) $M = M_1\left(1 + \frac{\alpha}{v} \cdot e^{-kt}\right)$, wo α, k Constanten sind.

Dieser Einfluss der Temperatur zeigt sich jedoch, wie sich bei den von Ketteler untersuchten Substanzen, Wasser ausgenommen, herausgestellt hat, erst wirksam bei höherer Temperatur (bei Alkohol über 33,7°, Schwefelkohlenstoff über 120°), für gewöhnliche Temperaturen wird daher auch $M = const. = (n^2-1)(v-\beta)$.

Wir gelangen damit zu folgenden Werthen für die Refractionsconstante: 1. Constanter Werth M_1 für den gasförmigen Zustand, zu berechnen nach (2). 2. Constanter Werth M für flüssigen Zustand bei gewöhnlichen Temperaturen, berechnet nach (1). 3. Zwischen beiden Temperaturen liegt ein Intervall, wo die Molecularfunction nicht eine Constante ist, sondern variabel mit der Temperatur; ihr Gang berechnet sich also nach der Formel $(n^2-1)(v-\beta) = C\left(1 + \frac{\alpha}{v} \cdot e^{-kt}\right)$.

Bei der Anwendung der Formeln zur Berechnung von Versuchszahlen fand sich zuvörderst eine sehr gute Constanz der Werthe für M innerhalb weiter Temperaturgrenzen, ferner ergab sich das bemerkenswerthe Resultat, dass die Werthe der Constante β, berechnet aus den Aenderungen der Brechungsexponenten nach der Temperaturmethode übereinstimmten mit denen, die aus Versuchen mit Druckänderung folgen.

	Temperaturmethode		Druckmethode	
	Wüllner	Ketteler	Zehnder	Quincke
β Wasser	—	0,16 (aus n_D)	0,116	0,12
β Alkohol	0,170 (aus n_α)	0,200 —	—	0,16
β Schwefelkohlenstoff	0,186 —	0,190 —	—	0,18

Zur weiteren Prüfung der Constanz von M und β benutzte Ketteler[1]) die Wüllner'schen Messungen (siehe S. 583) an Flüssigkeitsgemischen in der Weise, dass zuerst die Werthe M und β für die reinen Componenten ermittelt und dann aus diesen Zahlen und dem bekannten Mischungsverhältniss die Brechungsexponenten des Gemisches berechnet wurden. Nachstehend folgen die Differenzen $A_{beob.} - A_{ber.}$ in Stellen

[1]) Ketteler, Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 912, 1888.

der fünften Decimale, hinzugefügt ist die von Wüllner ausgeführte analoge Rechnung für die Gladstone'sche Formel; die Lorenz'sche Formel ist, wie wir oben sahen, für Gemenge überhaupt nicht anwendbar.

	Wasser-Glycerin			Alkohol-Glycerin			
Mischungsverhältniss	1 : 1/2	1 : 1	1 : 3,7	1 : 1/2	1 : 1	1 : 2	1 : 4
$A_{beob.} - A_{ber.}$ Ketteler . . .	—3	±0	—37	±0	—2	—5	—20
$A_{beob.} - A_{ber.}$ Gladstone . . .	—20	—19	—61	—50	+15	+36	+1

	Wasser-Chlorzink-lösung			Alkohol-Schwefelkohlen-stoff		
Mischungsverhältniss	1 : 1	1 : 2	1 : 4	1 : 1,03	1 : 2,13	1 : 3,96
$A_{beob.} - A_{ber.}$ Ketteler . . .	+6	+46	—85	+3	—3	+31
$A_{beob.} - A_{ber.}$ Gladstone . . .	+74	+116	—35	—298	—328	—247

Auch hier zeigt sich befriedigende Uebereinstimmung; es werden also durch die zweiconstantige Formel die Ergebnisse der Temperatur-Druck- und Mischungsmethode gut mit einander verknüpft.

Eine in ihrem Bau der Ketteler'schen analoge Formel gab endlich noch Hibbert[1]) an. Dieselbe lautet $(n - 1)(v - \beta) = const.$; sie ist, wie man sieht, eine Erweiterung des einfachen Gladstone'schen Ausdruckes und ihre Aufstellung fusst auf ähnliche Erwägungen, wie sie die bekannte Verbesserung des Boyle'schen Gasgesetzes aus $v.p = const.$ in $(v - b)\,p = const.$ veranlassten. Die Grösse β, welche, wie bei Ketteler, den von einem Gramm der Substanz thatsächlich eingenommenen Raum darstellt, zeigte sich, aus je zwei bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Beobachtungspaaren (n, v) nach der Formel:

$$\beta = \frac{(n_1 - 1)v_1 - (n_2 - 1)v_2}{n_1 + n_2}$$

berechnet, für eine und dieselbe Substanz recht constant; ebenso der ganze Ausdruck $(n - 1)(v - \beta)$. Beispielsweise folgen hier die aus Messungen Ketteler's an Schwefelkohlenstoff sich ergebenden Zahlen.

	t	v	n_D	β	$(n-1)(v-\beta)$
CS_2	—20°	0,75582	1,65950	0,0476	0,46879
	—10°	0,76442	1,65158	0,0476	0,46878
	± 0	0,77314	1,64375	—	0,46874
	+10°	0,78207	1,63593	0,0460	0,46872
	20°	0,79131	1,62806	0,0460	0,46873
	30°	0,80093	1,62004	0,0464	0,46871
	40°	0,85515	1,61187	0,0459	0,46871

Die so geänderte Gladstone'sche Formel genügt auch vollständig beim Uebergang aus dem flüssigen in den dampfförmigen Aggregatzustand, wobei die einfache Formel, wie früher (S. 18) besprochen, zu versagen pflegt.

---

[1]) Hibbert, Philos. Magaz. (5) 40, 321, 1895.

Beobachter: Lorenz u. Prytz	t	$(n-1)v$		$(n-1)(v-\beta)$		β
		Flüssigkeit	Dampf (100°)	Flüssigkeit	Dampf (100°)	Berechnet aus Flüssigkeit
Schwefelkohlenstoff	10°	0,4889	0,4289	0,4334	0,4289	0,0886
	20°	0,4882				
Chloroform	10°	0,2979	0,2681	0,2677	0,2681	0,0672
	20°	0,2975				
Jodäthyl	10°	0,2634	0,2334	0,2282	0,2334	0,0685
	20°	0,2629				
Aethylacetat . . .	10°	0,4148	0,4010	0,4035	0,4010	0,0030
	20°	0,4147				
Aethyläther . . .	10°	0,4905	0,4561	0,4554	0,4561	0,0098
	20°	0,4900				

Aus alle dem geht hervor, dass die zweiconstantigen Formeln in der That den älteren einconstantigen überlegen zu sein scheinen. Es ist dies übrigens auch von vornherein anzunehmen. Denn, stellt man sich auf den Boden der Sellmeier'-Helmholtz'schen Auffassung, der zufolge die Verschiedenheit der Lichtgeschwindigkeit in den Medien bewirkt wird durch das von den Aetherschwingungen veranlasste Mitschwingen der Körpertheilchen, so wird man die Aenderung des Brechungsexponenten mit der Temperatur allgemein ansehen müssen nicht nur als Wirkung der Dichte- bezw. Volumänderung der Substanz, sondern auch der durch die Temperaturverschiebung hervorgerufenen Aenderung in der Schwingungsart der Atome. Beide Einflüsse, wie es die älteren Formeln thun, durch *eine* Constante genau ausdrücken zu wollen, erscheint nicht sehr aussichtsvoll, man müsste denn, was auch nicht wahrscheinlich, strenge Proportionalität beider Wirkungen voraussetzen. Die durch Einführung einer zweiten Constanten bewirkte grössere Beweglichkeit der Formel wird den thatsächlichen Verhältnissen viel mehr Rechnung zu tragen im Stande sein; ob freilich die angenommene Bedeutung der Constante β stets in aller Strenge bestehen bleibt, ist immerhin fraglich.

Aus den oben (S. 586) angeführten praktischen Gründen müssen wir trotz alle dem auf eine Verwendung auch der zweiconstantigen Formeln zur Entwickelung der stöchiometrischen Beziehungen vorläufig Verzicht leisten.

Molecular- und Atomrefraction. 10. Will man die im Vorhergehenden besprochene, den einzelnen Körpern eigenthümliche Constante, das specifische Brechungsvermögen, zum Vergleich mehrerer Körper und zur Erörterung stöchiometrischer Verhältnisse benutzen, so ist es zweckmässig, wie sich schon bei den ersten Arbeiten auf diesem Gebiete herausgestellt hat, dasselbe auf chemisch vergleichbare Substanzmengen zu beziehen. Es geschieht dies, analog dem in anderen Theilen der Chemie üblichen Verfahren, durch einfache Multiplication des genannten Werthes mit dem Moleculargewicht P der Substanz. Bereits Berthelot[1]) benutzt, unter Verwendung der Laplace'schen Formel, das Product $P\frac{n^2-1}{d}$, das

[1]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. (3) **48**, 342, 1856.

er als „pouvoir réfringent spécifique" bezeichnet, Schrauf[1]) gebraucht den analogen Ausdruck $P\frac{A^2-1}{d}$ (wo A die erste Constante der Cauchy'schen Formel), dem er den Namen „Refractionsäquivalent" giebt. Anstatt dieser längere Zeit angewendeten Bezeichnung haben sich jetzt mehr die Namen „moleculare Brechung" oder „*Molecularrefraction*" und, wo es sich um das einem Einzelatom zugeschriebene Brechungsvermögen handelt, „atomare Brechung" oder „*Atomrefraction*" eingebürgert; bisweilen findet man noch Refractionsäquivalent für Atomrefraction gesetzt.

Die Werthe der Molecular- und Atomrefractionen fallen ihrer absoluten Höhe nach verschieden aus, je nachdem man eine der augenblicklich noch unter einander in Gebrauch befindlichen Formeln für das specifische Brechungsvermögen, die Gladstone'sche oder die Lorenz-Lorentz'sche, zur Berechnung derselben verwendet. Zur Vermeidung von Unsicherheiten erscheint es daher zweckmässig, die Art, wie die Ableitung vorgenommen wurde, auch äusserlich stets zum Ausdrucke zu bringen. Es geschieht dies, nach dem Vorschlage Landolt's, am besten so, dass man die beobachtete Molecularrefraction mit dem Buchstaben M bezeichnet, und zwar in lateinischer Schrift, wenn die Gladstone'sche, in deutscher Schrift, wenn die Lorenz'sche Formel zu Grunde gelegt wird. Es ist also

$$(1)\quad M_\alpha = P\frac{n_\alpha - 1}{d} \qquad (2)\quad \mathfrak{M}_\alpha = P\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\cdot\frac{1}{d}.$$

Eine Atomrefraction bezeichnet man analog durch kleine Buchstaben, r und $\mathfrak{r}$, je nachdem dieselbe aus nach Formel (1) oder (2) berechneten Molecularrefractionen abgeleitet ist.

Es entsteht endlich die Frage, mit welcher Genauigkeit die Werthe für die Molecularrefractionen im Allgemeinen bestimmbar sind. Die Messung von n ist, wie wir oben sahen, bis auf eine Einheit der vierten Decimale bequem ausführbar, das Gleiche gilt von der Dichte; eine einfache Differentiation von (1) und (2) nach n und d zeigt, dass unter diesen Umständen auch die specifische Brechung sicher auf vier Decimalen angegeben werden kann. Die geringfügige Unsicherheit des Moleculargewichts kann ganz ausser Acht bleiben, einen wesentlichen, häufig schwer controlirbaren Einfluss übt jedoch die wechselnde Reinheit der Substanz aus. Die hieraus stammende Unsicherheit in der Bestimmung der Molecularrefraction lässt sich naturgemäss nur schätzungsweise ermitteln. Landolt[2]) setzt nach seinen Erfahrungen, indem er die grössten Differenzen zu Grunde legt, welche bei Untersuchung der gleichen Substanz von verschiedenen Darstellern und Beobachtern gefunden wurden, den maximalen Fehler von $\frac{n_\alpha - 1}{d}$ auf $\pm$ 0,004, von $\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\cdot\frac{1}{d}$ auf $\pm$ 0,0027. Der Werth der Molecularrefraction, der proportional P steigt, würde danach mit einer Unsicherheit behaftet sein

für M_α von	0,40	0,80	1,02	
„ $\mathfrak{M}_\alpha$ „	0,27	0,54	0,81,	wenn das Moleculargewicht der Substanz
P	100	200	300	beträgt.

[1]) Schrauf, Poggend. Ann. **119**, 461, 1863. — [2]) Landolt, Poggend. Ann. **123**, 601, 1864. Lieb. Ann. **213**, 96, 1882.

Unterschiede im molecularen Brechungsvermögen von Körpern, welche unterhalb dieser Fehlergrenzen fallen, können demnach zur Erörterung der Abhängigkeit zwischen Brechung und Körperconstitution nicht mehr mit Sicherheit herangezogen werden.

---

2. Molecularrefraction und Körperconstitution.

a) Brechungsvermögen flüssiger Körper.

Kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Substanzen.

11. Zwei Erscheinungen der Chemie sind für die Erforschung des Zusammenhanges zwischen Lichtbrechung und Zusammensetzung der Körper in erster Linie verwerthet worden, Isomerie und Homologie. Isomere Substanzen haben bekanntlich gleiche procentische Zusammensetzung, die in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften hervortretenden Unterschiede können also nur beruhen auf der Verschiedenheit der Anordnung der Atome in der Molekel; die Art dieser Anordnung ist bei einer sehr grossen Zahl isomerer Körper durch chemische Reactionen unzweifelhaft festgestellt. Andererseits zeigen die Glieder homologer Reihen gerade in der chemischen Structur grosse Aehnlichkeit; Unterschiede, welche die Homologen gegen einander aufweisen, werden also hauptsächlich veranlasst sein durch die Höhe der Zusammensetzungsdifferenz. Vergleichen wir demnach einmal isomere, einmal homologe Substanzen in Bezug auf ihre lichtbrechende Kraft, so werden wir im ersten Falle Anhaltspunkte gewinnen über den optischen Einfluss bekannter Structurverschiedenheiten, im zweiten über die optische Wirkung der Masse der einzelnen Atome. Von diesen Schlüssen gingen die ersten Arbeiten auf diesem Gebiete aus; solche und ähnliche Erwägungen dienen auch noch heute den einschlägigen Untersuchungen als Grundlage.

Isomere Substanzen. **12.** Die ältesten Untersuchungen über diese Körper rühren her von Deville[1]) und Becquerel und Cahours[2]). Dieselben prüften einige isomere Ester der Fettsäurereihe und isomere Terpene; es ergab sich Gleichheit des Brechungsindex, wenn die Substanzen gleiche Dichtigkeit (nach Deville auch gleichen „Viscositätsgrad") hatten. Delffs[3]) findet, ebenfalls an Fettsäureestern (Aethylformiat und Methylacetat, Amylacetat und Aethylvalerat) gleiche Brechungsexponenten der Isomeren.

In umfassenderer Weise wurde die Frage behandelt von Gladstone und Dale[4]). Dieselben untersuchten Isomere der aromatischen Reihe,

---

[1]) Deville, C. R. **11**, 865, 1840. Poggend. Ann. **51**, 433, 1840. — [2]) Becquerel u. Cahours, C. R. **11**, 867, 1840. Poggend. Ann. **51**, 427, 1840. — [3]) Delffs, Poggend. Ann. **81**, 470, 1850. — [4]) Gladstone und Dale, Phil. Trans. **153**, 317, 1863.

z. B. eine Anzahl Terpene $C_{10}H_{16}$ aus ätherischen Oelen, Anilin und Picolin, auch Ester der fetten Säuren.

Das specifische Brechungsvermögen $\frac{n_A - 1}{d}$ erwies sich bei letzteren identisch, bei den aromatischen Substanzen hingegen sehr verschieden. Die Autoren gelangen zu dem Schlusse, dass isomere Körper nur dann gleiches Brechungsvermögen besitzen, wenn ihre Constitution sich ähnlich ist. Ein sicherer Einblick in den Zusammenhang zwischen den auftretenden Abweichungen und der Constitution liess sich kaum erwarten, da die verwendeten Flüssigkeiten grosse, zum Theil noch nicht ganz aufgeklärte Structurunterschiede gegen einander zeigen; dazu ist die Genauigkeit der Messungen eine nur mässige.

Zu gleicher Zeit veröffentlichte Landolt[1]) eingehende Untersuchungen über diesen Gegenstand. In Gemeinschaft mit seinen später zu besprechenden Arbeiten über homologe Körper bilden dieselben die festen Grundlagen, auf welchen sich unsere Kenntniss des gesammten Gebiets aufgebaut hat. — Er beschränkte sich auf exacte Messungen an Substanzen der fetten Reihe, Säuren und isomeren Estern, auf deren Reindarstellung grosser Werth gelegt war. *Bei diesen Isomeren* findet er *fast völlige Gleichheit der Molecularrefraction.* Einige Beispiele seien angeführt:

		d	n_α	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{d} = M_\alpha$	$P\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\cdot\frac{1}{d}$ [2]) $= \mathfrak{M}_\alpha$
$C_5H_{10}O_2$	Valeriansäure .	0,9313	1,4022	0,4319	44,05	26,72
$P = 102$	Methylbutyrat	0,8976	1,3869	0,4311	43,97	26,79
$C_7H_{14}O_2$	Oenanthsäure .	0,9175	1,4192	0,4569	59,40	35,85
$P = 130$	Aethylvalerat .	0,8674	1,3950	0,4554	59,20	35,98
$C_4H_8O_2$	Buttersäure . .	0,9610	1,3955	0,4116	36,22	22,05
$P = 88$	Aethylacetat .	0,9021	1,3707	0,4110	36,17	22,14
	Capronsäure . .	0,9252	1,4116	0,4449	51,61	31,22
$C_6H_{12}O_2$	Methylvalerat .	0,8809	1,3927	0,4458	51,71	31,46
$P = 116$	Aethylbutyrat .	0,8906	1,3940	0,4424	51,32	31,20
	Amylformiat .	0,8816	1,3959	0,4491	52,09	31,66

Die Differenzen übersteigen, trotz erheblicher Verschiedenheiten in Brechungsexponent und Dichte, nicht die erfahrungsgemässen Fehlergrenzen.

Alle diese Körper sind *metamer* im engeren Sinne, ihre Isomerie beruht auf der Verkettung homologer Radicale durch mehrwerthigen Sauerstoff.

Brühl[3]) dehnte später die Untersuchungen, unter Benutzung eigener und von Kanonnikoff ausgeführter Messungen, auf weitere Glieder der fetten Reihe aus, auf *Kettenisomere* (z. B. Butylalkohol, Isobutyl-

[1]) Landolt, Poggend. Ann. **123**, 595, 1864. — [2]) Die Zahlen der letzten Columne sind, wie in Tabelle S. 598, nachträglich auch auf Grund der Lorenz'schen Formel von Landolt (Lieb. Ann. **213**, 99, 1882) berechnet worden. — [3]) Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem., **7**, 153, 1891. Journ. pr. Ch. N. F. **50**, 147, 1894.

alkohol, Trimethylcarbinol) und *Ortsisomere* (z. B. Propylaldehyd und Aceton). Er gelangte auch für diese Isomeren zum gleichen Resultate: angenäherte Unabhängigkeit des Brechungsvermögens von der Atomgruppirung [1]).

Allerdings ist der Einfluss gewisser constanter Structurverschiedenheiten unter Umständen nicht zu verkennen. Es fand sich z. B. die Molecularrefraction der normalen Propankörper grösser, als die der Isoverbindungen; bei den entsprechenden Butankörpern fällt dieser Unterschied weg. Die Säuren zeigten meist eine geringere Molecularbrechung als die isomeren Ester, die Alkohole eine geringere als die isomeren Aether.

Auch eine Anhäufung substituirender Halogenatome an einem Kohlenstoffatom, bezw. dadurch hervorgerufene Dissymmetrie des Molecüls macht sich optisch bemerkbar.

Weegmann [2]) fand durch sehr genaue Messungen an halogenirten Aethanderivaten:

		$\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	$\mathfrak{M}_\alpha$
Aethylenchlorid Aethylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	0,2117 0,2129	20,96 21,08
Aethylenbromid Aethylidenbromid	$C_2H_4Br_2$	0,1428 0,1454	26,85 27,34
Acetylentetrabromid Acetylidentetrabromid	$C_2H_2Br_4$	0,1203 0,1226	41,62 42,42

Die Unterschiede sind nicht sehr bedeutend; die unsymmetrisch gebaute Molekel zeigt jedoch stets eine höhere Molecularrefraction, als die symmetrische [3]).

Recht prägnant geht noch aus Versuchen von Landolt [4]) an Flüssigkeitsgemischen hervor, wie bei ähnlicher Constitution der Körper die Molecularrefraction fast nur von Art und Zahl der Atome abhängt. Die Gemenge waren so gewählt, dass sie mit einem dritten Körper gleiche empirische Zusammensetzung hatten, stellten also gewissermaassen künstliche Isomere dar.

	Essigsäure Buttersäure je 1 Molecül	Propionsäure	Aethylalkohol 1 Molecül Amylalkohol 2 Molecüle	Butyl- alkohol
$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	0,3878	0,3860	0,4887	0,4879
M_α	28,69	28,57	36,17	36,11

[1]) Abgesehen von zahlreichen anderen Bestätigungen in der Literatur sei hier noch auf die von Guye (C. R. **124**, 231, 1897) ausgeführten Messungen einer grösseren Zahl kettenisomerer Propyl- und Butylkörper hingewiesen. — [2]) Weegmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 218, 257, 1888. — [3]) Vergl. auch S. 662. — [4]) Landolt, Poggend. Ann. **123**, 604, 1864.

	Methylalkohol Essigsäure je 1 Molecül	Glycerin	Propionsäure Wasser je 1 Molecül	Aethylalkohol Ameisensäure je 1 Molecül
$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	0,3741	0,3731	0,3773	0,3760
M_α	34,42	34,32	34,71	34,59

13. Wesentlich anders gestaltet sich jedoch die Sachlage, wenn bei isomeren Körpern grössere Constitutionsverschiedenheiten, insbesondere Unterschiede im *Sättigungsgrade*, also in der Zahl der mehrfachen Bindungen auftreten. Alsdann zeigt sich *niemals Gleichheit* der Molecularrefraction der beiden Isomeren. Diese Differenzen hängen unmittelbar mit der später zu besprechenden, von Brühl entdeckten Thatsache zusammen, dass jede Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen ein gewisses Brechungsincrement nach sich zieht. Ebenso bewirkt das Vorhandensein von doppelt gebundenem Sauerstoff (O″) eine Erhöhung der Molecularrefraction gegenüber einfach gebundenem (O′).

Die nachstehende, Messungen von Landolt, Brühl, Kanonnikoff einschliessende Tabelle, ist von Brühl[1]) gegeben; die Zeichen |= und |≡ bezeichnen nach dem Vorschlage von Brühl Doppel- und dreifache Bindung.

		$\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	$\mathfrak{M}_\alpha$	Beobachter
{Aldehyd	C_2H_4O'' . .	0,2615	11,50	Landolt
{Paraldehyd	$(C_2H_4O')_3$ . .	0,2454	3 × (10,80)	Brühl
{Allylalkohol	C_3H_6O' |= .	0,2904	16,85	"
{Propylaldehyd	C_3H_6O'' . .	0,2747	15,93	"
{Akroleïn	C_3H_4O'' |= .	0,2858	16,01	"
{Propargylalkohol	C_3H_4O' |≡ .	0,2648	14,83	"
{Allyläthyläther	$C_5H_{10}O'$ |= .	0,3068	26,39	"
{Valeraldehyd	$C_5H_{10}O''$ . .	0,2943	25,31	Landolt
{Allyldiäthylcarbinol	$C_8H_{16}O'$ |= .	0,3103	39,72	Kanonnikoff
{Methylhexylketon	$C_8H_{16}O''$ . .	0,3052	39,07	Brühl
{Diallylpropylcarbinol	$C_{10}H_{18}O'$ |=2 .	0,3134	48,27	Kanonnikoff
{Terpineol	$C_{10}H_{18}O'$ |= .	0,3049	46,95	"
{Citren	$C_{10}H_{16}$ |=2 . .	0,3313	45,06	"
{Pinen	$C_{10}H_{16}$ |= . .	0,3218	43,77	"

Ist jedoch im Molecül der isomeren Körper eine *gleiche* Anzahl doppelter Bindungen vorhanden, so tritt mit der annähernden Constitutionsgleichheit auch wieder annähernde Gleichheit der Molecularrefractionen ein.

[1]) Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 157, 1891.

		$\mathfrak{M}_\alpha$ Landolt u. Jahn[1])	$\mathfrak{M}_\alpha$ Brühl[2])			$\mathfrak{M}_\alpha$ Eykman[3])
o-Xylol	$C_8H_{10}\,|\overline{3}$	35,46	35,51	o-Kresol	$C_7H_7OH\,|\overline{3}$	32,52
m-Xylol		35,61	35,73	m-Kresol		32,56
p-Xylol		35,66	35,70	p-Kresol		32,57
Aethylbenzol		35,33	35,44			
Mesitylen	$C_9H_{12}\,|\overline{3}$	40,29	40,33	Thymol	$C_{10}H_{13}OH\,|\overline{3}$	46,68
Pseudocumol		40,18	40,35	Carvacrol		46,70

Einen wesentlichen Einfluss übt aber, auch wenn mehrere Doppelbindungen in gleicher Anzahl vorhanden sind, noch die *relative Entfernung* aus, in welcher die einzelnen ungesättigten Atomcomplexe sich von einander befinden. Sind zwei derselben, etwa Carbonyl- $\left(-C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{O}\right)$ und Aethylen-($-C=C-$)gruppen *direct* mit einander verknüpft, so zeigt sich stets eine *höhere* Refraction, als wenn dieselben nur *mittelbar*, also durch ein oder mehrere gesättigte Kohlenstoffatome mit einander zusammenhängen. Da diese Erscheinung hauptsächlich an aromatischen Substanzen beobachtet ist, so soll sie später bei diesen eingehendere Besprechung finden.

Das Endergebniss lässt sich dahin aussprechen, dass bei stellungsisomeren Substanzen, insbesondere der fetten Reihe, die Verschiedenheit der Gruppirung der Atome eine nur geringfügige Einwirkung auf die Molecularbrechung ausübt; bedeutende Abweichungen treten jedoch sofort auf, sobald die Körper „Sättigungsisomerie“ zeigen, das heisst, sobald Kohlenstoff- und Sauerstoffvalenzen in ihnen verschiedenartig vertheilt sind.

14. Eine ganz eigenthümliche Stellung nehmen endlich die stereoisomeren Substanzen ein. Bekanntlich ist die Isomerie dieser Körper nach unserer jetzigen Auffassung lediglich darin begründet, dass gewisse Atomgruppen derselben eine von einander abweichende Lagerung im Raume besitzen. Wenn nun schon, wie wir oben bei den Ortsisomeren sahen, im Allgemeinen eine Verschiebung in der Reihenfolge der Atome wenig Einfluss auf die Höhe der Brechung ausübt, so lässt sich das Gleiche wohl in noch höherem Grade bei den Stereoisomeren vermuthen, insbesondere bei den Substanzen „absoluter Asymmetrie“. — Eine solche, wenigstens sehr angenäherte Uebereinstimmung zwischen den Molecularbrechungen der fraglichen Isomeren hat sich, wie die Untersuchungen von Gladstone[4]), Knops[5]), Eykman[6]), Walden[7]) zeigen, auch in der That in sehr vielen Fällen nachweisen lassen. Einige von Walden (a. a. O.) an Estern der Maleïn- und Fumarsäure, sowie verwandter Säuren ausgeführte Messungen ergaben z. B. folgende Zahlen:

---

[1]) Landolt und Jahn, Zeitschr. f. phys. Chem., **10**, 312, 1892. — [2]) Brühl, Journ. f. pr. Chem. **50**, 151, 1894. — [3]) Eykman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**, 177, 1893. — [4]) Gladstone, Ber. d. chem. Ges. **14**, 2544, 1881. Brühl, eod. loc. 2736. — [5]) Knops, Ann. d. Chem. **248**, 175, 1888. — [6]) Eykman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**, 161, 1893. — [7]) Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 377, 569, 1896.

Fumaroide Form		Maleïnoide Form	
Diamylester der			
	$\mathfrak{M}_D$		$\mathfrak{M}_D$
Fumarsäure	70,89	Maleïnsäure	70,29
Chlorfumarsäure	75,53	Chlormaleïnsäure	75,26
Bromfumarsäure	80,00	Brommaleïnsäure	81,02
Methylfumarsäure (Mesaconsäure)	75,52	Methylmaleïnsäure (Citraconsäure)	75,11
p-Dimethylbernsteinsäure . . .	79,40	a-Dimethylbernsteinsäure . . .	79,08
p-Dioxybernsteinsäure (Traubensäure)	73,26	a-Dioxybernsteinsäure (Mesoweinsäure)	73,54

Nur bei der Bromfumarsäure überschreiten die Differenzen die zulässige Fehlergrenze (in diesem Falle 0,7—0,8).

Das Gleiche konnte Brühl[1]) bestätigen an einer Reihe stereoisomerer Kohlenwasserstoffhaloide fetter und aromatischer Natur, eben solcher Oxime und Hydrazone. Andererseits fanden sich aber bei seinen Untersuchungen auch stereoisomere Substanzen, welche merkwürdiger Weise unter einander sehr grosse Abweichungen in Refraction und Dispersion aufwiesen. Als Beispiele mögen dienen:

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma—\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma—\mathfrak{M}_\alpha$
	in Alkohol		in Benzylalkohol	
Zimmtsäure $C_9H_8O_2$	45,16	4,10	44,03	3,85
Allozimmtsäure $C_9H_8O_2$	43,43	3,03	42,93	2,85
	in Benzylalkohol		in Methylalkohol	
Cinnamylidenessigsäure $C_{11}H_{10}O_2$ . . .	58,16	9,27	61,15	10,13
Allocinnamylidenessigsäure $C_{11}H_{10}O_2$	57,25	8,75	59,84	9,23
	in Chloroform		in Benzol	
Anti-m-Dibromdiazobenzolcyanid $C_7H_3Br_2N_3$	60,99	—	57,03	—
Syn- „ $C_7H_3Br_2N_3$	58,35	—	55,27	—

Durchgängig findet sich das höhere Refractions- und Dispersionsvermögen bei dem beständigeren Isomeren, das sich zugleich durch höheren Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit auszeichnet. — Worin dieses auffällige spectrische Verhalten der stereoisomeren Körper seinen Grund hat, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Homologe Reihen. Refractionswerth des Complexes CH_2.

15. Die zu einer homologen Reihe gehörigen Kohlenstoffverbindungen unterscheiden sich von einander durch eine Zusammensetzungsdifferenz von n . CH_2. Da die Art der Bindung der Atome, die Constitution der Körper, wie bereits eingangs hervorgehoben, in der homologen Reihe annähernd die gleiche bleibt, so ergeben die Unterschiede in der Molecularrefraction auch angenähert den Antheil, welcher der Masse des Atomcomplexes CH_2 an der Gesammtbrechung zufällt.

[1]) Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 385, 1896. Ber. d. chem. Ges. **29**, 2902, 1896.

Entsprechende Betrachtungen stellte zuerst Berthelot[1]) an. Gelegentlich einer Studie über die Aenderungen einiger physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, specifisches Volum; specifische Wärme, Verbrennungswärme) in homologen Reihen, discutirt er auch die Aenderung des Brechungsvermögens für eine Zunahme um CH_2. Unter Zugrundelegung der damals noch gebräuchlichen Laplace'schen Formel $\frac{n^2-1}{d} \cdot P$ findet er

Aethylalkohol minus		Methylalkohol	49,6—31,1		gleich	18,5
Amylalkohol	—	Methylalkohol	103,9—31,1	$= \frac{72,8}{4}$	=	18,2
Aethylacetat	—	Aethylformiat	88,0—69,4		=	18,5
Aethylvalerat	—	Aethylformiat	139,4—69,4	$= \frac{70}{4}$	=	17,5
Aethylnonylat	—	Aethylformiat	213,1—69,4	$= \frac{143,7}{8}$	=	18,0
Valeriansäure	—	Essigsäure	103,2—50,3	$= \frac{52,9}{3}$	=	17,6

Der Mittelwerth für $CH_2 = 18$ stimmt, wenn auch auf Grund beschränkten Materials und unzutreffender Rechnungsformel abgeleitet, durchaus nicht schlecht mit den Ergebnissen der späteren genaueren Untersuchungen.

Die früheren Messungen von Delffs[2]), die sich nur auf sechs Ester der fetten Reihe erstrecken, hatten lediglich „den Brechungsindex mit dem Moleculargewicht stetig anwachsend" ergeben, die Arbeit von Dale und Gladstone[3]), welche von der fetten Reihe homologe Alkohole, Ester und Halogenderivate, von der aromatischen Reihe einkernige Benzolkohlenwasserstoffe, Phenole, Pyridin- und Chinolinhomologe umfasste, zeigte für den Werth $\frac{n-1}{d}$ bei den Methanderivaten stetige Zunahme mit wachsendem Eintritt von CH_2; bei den aromatischen Substanzen machten sich Unregelmässigkeiten geltend. Beide Arbeiten verzichten demnach darauf, die Höhe des Einflusses, den eine hinzutretende CH_2gruppe auf die Molecularbrechung ausübt, rechnungsmässig zu verfolgen; diese Wirkung genau festgestellt und daran anschliessend die Methoden zur Berechnung der Atomrefractionen entwickelt zu haben, ist das Verdienst der grundlegenden Untersuchungen von Landolt.

Die von ihm[4]) vorgenommene Messung einer grossen Zahl fetter Säuren, Alkohole und zusammengesetzter Ester lieferte folgende Ergebnisse:

1. Die Brechungsindices der Glieder homologer Reihen nehmen bei den Fettkörpern mit steigender Anzahl der C- und H-Atome zu.
2. Das specifische Brechungsvermögen vergrössert sich stetig mit dem Steigen der Reihe. Die Differenz für das Increment CH_2 bleibt nicht gleich; sie wird um so kleiner, je mehr die Zahl der C- und H-Atome in den Gliedern wächst.

---

[1]) Berthelot, Ann. chim. phys. (3) **48**, 342, 1856. — [2]) Delffs, Poggend. Ann. **81**, 470, 1850. — [3]) Dale und Gladstone, Phil. Trans. **153**, 317, 1863. — [4]) Landolt, Poggend. Ann. **123**, 595, 1864.

3. Die Molecularrefraction nimmt für die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 um eine ziemlich constante Grösse zu. *Für CH_2 kann im Mittel das Increment von $M_\alpha = 7{,}60$, von $\mathfrak{M}_\alpha = 4{,}56$ gesetzt werden.*

Die Hauptversuchszahlen, aus denen diese Sätze folgen, sind in der nachstehenden Tabelle vereinigt.

	P	d	n_α	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	Δ	M_α	Δ	$\mathfrak{M}_\alpha$[1]	Δ
I. Säuren $C_nH_{2n}O_2$:									
Ameisensäure CH_2O_2 . .	46	1,2211	1,3693	0,3024	—	13,91	—	8,52	—
Essigsäure $C_2H_4O_2$ . . .	60	1,0514	1,3699	0,3518	0,0494	21,11	7,20	12,93	4,41
Propionsäure $C_3H_6O_2$ . .	74	0,9963	1,3846	0,3860	0,0342	28,57	7,46	17,42	4,49
Buttersäure (Iso-) $C_4H_8O_2$	88	0,9610	1,3955	0,4116	0,0256	36,22	7,65	22,01	4,59
Valeriansäure (Iso-) $C_5H_{10}O_2$	102	0,9313	1,4022	0,4319	0,0203	44,05	7,83	26,72	4,71
Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ . .	116	0,9252	1,4116	0,4449	0,0130	51,61	7,56	31,22	4,50
Oenanthylsäure $C_7H_{14}O_2$	130	0,9175	1,4192	0,4569	0,0120	59,40	7,79	35,85	4,63
II. Alkohole $C_nH_{2n+2}O$:									
Methylalkohol CH_4O . .	32	0,7964	1,3279	0,4117	—	13,17	—	8,16	—
Aethylalkohol C_2H_6O . .	46	0,8011	1,3605	0,4501	0,0384	20,70	7,53	12,71	4,55
Propylalkohol (Iso-) C_3H_8O	60	0,8042	1,3794	0,4717	0,0216	28,30	7,60	17,28	4,57
Butylalkohol (Iso-) $C_4H_{10}O$	74	0,8074	1,3940	0,4879	0,0162	36,11	7,81	21,96	4,68
Amylalkohol $C_5H_{12}O$ . .	88	0,8135	1,4057	0,4987	0,0108	43,89	7,78	26,59	4,63
III. Ester $C_nH_{2n}O_2$:									
Buttersaures Methyl $C_5H_{10}O_2$	102	0,8976	1,3869	0,4311	—	43,97	—	26,79	—
Buttersaures Aethyl $C_6H_{12}O_2$	116	0,8906	1,3940	0,4424	0,0113	51,32	7,35	31,20	4,41
Valeriansaures Methyl $C_6H_{12}O_2$	116	0,8809	1,3927	0,4458	—	51,71	—	31,46	—
Valeriansaures Aethyl $C_7H_{14}O_2$	130	0,8674	1,3950	0,4554	0,0096	59,20	7,49	35,98	4,52
Ameisensaures Aethyl $C_3H_6O_2$	74	0,9078	1,3580	0,3944	—	29,18	—	17,93	—
Essigsaures Aethyl $C_4H_8O_2$	88	0,9015	1,3705	0,4110	0,0166	36,17	6,99	22,14	4,21
Buttersaures Methyl $C_5H_{10}O_2$	102	0,8976	1,3869	0,4311	—	43,97	—	26,79	—
Valeriansaures Methyl $C_6H_{12}O_2$	116	0,8809	1,3927	0,4458	0,0147	51,71	7,74	31,64	4,67
Buttersaures Aethyl $C_6H_{12}O_2$	116	0,8906	1,3940	0,4424	—	51,32	—	31,20	—
Valeriansaures Aethyl $C_7H_{14}O_2$	130	0,8674	1,3950	0,4554	0,0130	59,20	7,88	35,98	4,78
						Generalmittel für CH_2	7,60	—	4,56[2]

Trotzdem sich mit der Zeit das Beobachtungsmaterial naturgemäss sehr erweiterte, ist an diesen von Landolt für Methankörper fest-

[1]) Landolt, Lieb. Ann. **213**, 75, 1882. — [2]) Ueber die Art der Ableitung der Mittelwerthe aus den Einzeldifferenzen siehe: Landolt, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 413, 1889; Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 163, 1891.

gestellten Mittelzahlen eine Aenderung nicht vorzunehmen gewesen. Eine Neuberechnung, welche Brühl[1]) mit Hinzuziehung neuerer von ihm selbst, Kanonnikoff u. A. ausgeführter Messungen, die sich im Ganzen auf 130 Substanzen erstreckten, angestellt hat, lieferte bei den verschiedenen homologen Gruppen der Methanderivate folgende Mittelwerthe für $\mathfrak{M}_\alpha$ (CH_2):

Alkohole . .	4,616	Säuren . . .	4,566	Oxychloride .	4,512
Aldehyde . .	4,542	Aether . . .	4,582	Bromide . . .	4,677
Ketone . . .	4,60	Ester	4,541	Jodide . . .	4,664
				Gesammtmittel $\mathfrak{M}_\alpha$ für CH_2 =	4,570,

also für die praktische Verwendung mit der Landolt'schen Zahl identisch.

Ein etwas anderer Sachverhalt stellte sich jedoch heraus bei Olefinen und Benzolderivaten. Bereits Landolt und vor ihm Gladstone hatten hier, besonders bei den letzteren Körpern, Unregelmässigkeiten beobachtet, von der näheren Verfolgung derselben jedoch abgesehen. Brühl (a. a. O.) fand, aus einem gegenüber den gesättigten Verbindungen allerdings beschränkteren Material (4 Olefine, 16 Benzolderivate), Folgendes:

1. Mit steigendem Moleculargewicht zeigt das specifische Brechungsvermögen nicht immer ständige Zunahme, sondern unter Umständen auch Abnahme. Diese Wahrnehmung war bereits von Landolt gemacht worden.
2. Das Molecularbrechungsvermögen weist bei diesen Körpern im Allgemeinen ein etwas höheres Increment für einen Zuwachs von CH_2 auf. Näheres hierüber siehe §. 23.

Landolt's Atomrefractionen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs. 16. Das eben festgestellte Constantbleiben des Landolt'schen Brechungswerthes für CH_2, auch bei Heranziehung neuen, reichhaltigen Beobachtungsmaterials[2]), ist nicht ohne Bedeutung; es bietet eine gewisse Gewähr, dass der Werth wirklich das wahre Mittel für die Methanderivate darstellt, und dies ist um so wichtiger, als die ganze Berechnung der Atomrefractionen, das heisst des auf die Einzelatome C, H, O entfallenden Brechungsantheils, auf diesem Werthe basirt. — Landolt führte die betreffende Ableitung nun folgendermaassen aus. Er zog ab:

1. Von den Molecularrefractionen der Säuren $C_n H_{2n} O_2 = n . CH_2 + O_2$, die Werthe für $n . CH_2 = n . 7{,}60$. Es folgt im Mittel für $O_2 = 6$. *r_α für $O = 3$.*
2. Von den Molecularrefractionen der Alkohole $C_n H_{2n+2} O = n . CH_2 + O + H_2$, die Werthe $n . CH_2 + O = n . 7{,}6 + 3$. Es bleibt im Mittel $H_2 = 2{,}60$. *r_α für $H = 1{,}30$.*
3. Von dem Werth für CH_2 den Werth für H_2. Es bleibt $CH_2 - H_2 = 7{,}60 - 2{,}60 = 5$. *$r_\alpha$ für $C = 5{,}0$.*

---

[1]) Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 157, 1891. — [2]) Vergl. auch Eykman, Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 52, 1896, und die Auseinandersetzungen S. 634.

Eine Bestätigung dieser Zahlenwerthe ergab sich dann noch durch directe Vergleichung von Substanzen, die sich in ihrer Zusammensetzung um ein oder mehrere Atome Kohlenstoff, Wasserstoff oder Sauerstoff von einander unterscheiden. Die auf letzterem Wege erhaltenen Atomrefractionen kommen im Ganzen den eben abgeleiteten nahe; sie zeigen jedoch im Einzelnen unter einander grössere Unterschiede, da der Natur der Sache nach öfters Verbindungen recht verschiedener Constitution mit einander verglichen werden mussten. Zur endgültigen Feststellung der Atomrefractionen sind diese Werthe daher von Landolt nicht herangezogen worden.

Constitutive Einflüsse. Wirkung der mehrfachen Bindung. 17. Bis hierher hatte sich die Molecularrefraction einer Verbindung als streng additive Eigenschaft gezeigt; weitere Untersuchungen erwiesen jedoch immer mehr den Einfluss von Constitutionsverschiedenheiten, insbesondere die Abhängigkeit der Höhe der molecularen Brechung von dem Umstande, ob im Molecül des Körpers je zwei mehrwerthige Atome durch eine oder mehrere Affinitäten mit einander verknüpft waren. Diese Wirkung der mehrfachen Bindung wurde zeitlich zuerst für die Kohlenstoff-, dann für die Sauerstoffdoppelbindung festgestellt; des Zusammenhanges wegen mögen hier zunächst die beim Sauerstoff auftretenden Verhältnisse behandelt werden.

Sauerstoffdoppelbindung. 18. Die Landolt'sche Ableitungsweise der Atomrefraction des Sauerstoffs nahm auf etwaige feinere Unterschiede der Bindungsart keine Rücksicht; der Werth für O, der sich ergiebt, wenn man von der Molecularrefraction der Säuren $-CH_2-C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{OH}$ die entsprechenden Werte der CH_2-Gruppen abzieht, ist der Mittelwerth der Atomrefractionen des Sauerstoffs in den beiden Bindungsformen $O=$ und $-O-$. Dass die Atomrefraction des Sauerstoffs aber in Wirklichkeit variabel ist, je nach der Vertheilung seiner Valenzen, zeigte zuerst Brühl[1]). Er bestimmte dieselbe für den doppelt gebundenen Zustand, als Carbonylsauerstoff O'', durch Abziehen des bekannten Werthes für das Increment $(CH_2)_n$ von den Molecularrefractionen der Aldehyde und Ketone $(CH_2)_n\,O''$; der Werth des Hydroxylsauerstoffes, $-OH$ oder O', fand sich 1. durch Vergleichen der Säuren $(CH_2)_n\,O''O'$ mit den Aldehyden $(CH_2)_n\,O''$, oder der Säuren mit den Oxysäuren, der ein- mit den mehrwerthigen Alkoholen; 2. durch Abziehen der wie vorher ermittelten Werthe $(CH_2)_n + O''$ von den Refractionen der Säuren und Ester $(CH_2)_n\,O''O'$.

Die Mittelwerthe der nachstehenden Tabelle sind aus einer grösseren Anzahl Substanzen abgeleitet; die angeführten Beobachtungen sollen lediglich als Beispiele dienen[2]).

---

[1]) Brühl, Lieb. Ann. 203, 1, 1880. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 1119, 1880. — [2]) Brühl, ausser a. a. O. auch Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 167, 1891.

Carbonylsauerstoff:

	$M\alpha$	$_nCH_2$	Differenz für O''	$\mathfrak{M}\alpha$	$_nCH_2$	Differenz für O''
*) Acetaldehyd C_2H_4O'' .	18,61	15,20	3,41	11,50	9,14	2,36
Propylaldehyd C_3H_6O'' .	26,00	22,80	3,20	15,93	13,71	2,22
*Aceton C_3H_6O''	26,16	22,80	3,36	16,05	13,71	2,34
Butylaldehyd C_4H_8O'' .	33,68	30,40	3,28	20,52	18,28	2,24
Isobutylaldehyd C_4H_8O''	33,64	30,40	3,24	20,56	18,28	2,28
*Isovaleraldehyd $C_5H_{10}O''$	41,60	38,00	3,60	25,31	22,85	2,46
Oenanthol $C_7H_{14}O''$ . . .	56,82	53,20	3,62	34,20	31,99	2,21
Methylhexylketon$C_8H_{16}O''$	—	—	—	39,07	36,56	2,51

Mittel für O'': $r_\alpha = 3{,}4$, $\mathfrak{r}_\alpha = 2{,}33$, Landolt[1]) 2,34.

Hydroxylsauerstoff:

	$M\alpha$	Differenz für O'	$\mathfrak{M}\alpha$	Differenz für O'
*Essigsäure $C_2H_4O''O'$.	21,15	2,54	12,93	1,43
*Acetaldehyd C_2H_4O'' . .	18,61		11,50	
*Valeriansäure $C_5H_{10}O''O'$	44,12	2,52	26,72	1,41
*Valeraldehyd $C_5H_{10}O''$.	41,60		25,31	
*Milchsäure $C_3H_6O''O'_2$.	31,87	3,25	19,09	1,67
*Propionsäure $C_3H_6O''O'$	28,62		17,42	
Glycerin $C_3H_8O'_3$	—	—	20,41	2 × 1,50
Propylalkohol C_3H_8O' . .	—		17,42	

	$M\alpha$	$n(CH_2) + O''$	Diff. für O'	$\mathfrak{M}\alpha$	$n(CH_2) + O''$	Diff. für O'
*Essigsäure $(CH_2)_2O''O'$	21,11	18,60	2,51	12,93	11,47	1,46
*Propionsäure $(CH_2)_3O''O'$ . .	28,57	26,20	2,37	17,42	16,04	1,38
*Isovaleriansäure $(CH_2)_5O''O'$.	44,12	41,40	2,72	26,72	25,18	1,54
*Oenanthsäure $(CH_2)_7O''O'$ . .	59,50	56,60	2,90	35,85	34,32	1,53

Mittel für O': $r_\alpha = 2{,}75$ (Landolt = 2,80), $\mathfrak{r}_\alpha = 1{,}51$ (Landolt 1,58).

Endlich machte Conrady[2]), als er gelegentlich eine Umrechnung der auf den Strahl H_α bezogenen Atomrefractionen auf den Strahl D vornahm, noch darauf aufmerksam, dass der Sauerstoff auch dann eine andere Molecularrefraction zeige, wenn er mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verknüpft sei, wenn er also aus der Hydroxylbindung der Alkohole und Säuren in die Bindungsart der Ester und Aether übergehe. Dieser, allerdings nicht sehr bedeutende, von ihm für Natronlicht zu $\mathfrak{r}^{O<} = 1{,}683$ gegen $\mathfrak{r}^{O'} = 1{,}521$ gefundene Unterschied, wurde von Brühl[3]) später für den Strahl H_α rechnungsmässig festgestellt. Man erhält die Atomrefraction des „Aethersauerstoffs" $O<$ einfach durch Abziehen der Werthe von $_n(CH_2) + O''$ von den Molecularrefractionen der Ester $_n(CH_2)O''O<$, z. B.:

*) Die mit einem * bezeichneten Substanzen sind von Landolt gemessen. — [1]) Landolt, Lieb. Ann. 213, 75, 1882. Ber. d. chem. Ges. 15, 1031, 1882. Die kleinen Abweichungen der Landolt'schen Zahlen haben darin ihren Grund, dass das seinen Rechnungen unterlegte Beobachtungsmaterial theils etwas weniger umfangreich, theils ein etwas anderes war als das von Brühl benutzte. — [2]) Conrady, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 210, 1889. — [3]) Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 172, 1891.

	$\mathfrak{M}_\alpha$	$n(CH_2) + O''$	Differenz für $O<$
Ameisensaures Aethyl $3(CH_2)O''O<$.	17,93	16,04	1,89
Essigsaures Propyl $5(CH_2)O''O<$ . .	26,83	25,18	1,65
Buttersaures Aethyl $6(CH_2)O''O<$.	31,20	29,75	1,45
Isovaleriansaures Aethyl $7(CH_2)O''O<$	35,98	34,32	1,66

Mittel für $O<$: $r_\alpha = 1{,}655$.

Veränderte Atomrefraction für H und C. 19. Mit der Zerlegung des früheren Mittelwerthes für die Atomrefraction des Sauerstoffs in drei verschiedene Werthe, je nach der Bindungsart, mussten natürlich auch die Atomrefractionen für Wasserstoff und Kohlenstoff, deren Ableitung (§. 16) unter Verwendung eben jenes Mittelwerthes vorgenommen war, eine gewisse Aenderung erleiden. Die bezüglichen Rechnungen sind von Landolt[1]) und von Brühl[2]) ausgeführt worden; von Beiden lediglich auf Grund der Lorenz'schen Formel.

Es ergab sich, durch Abzug des Werthes $_n(CH_2)O'$ von den Alkoholen, für H $r_\alpha = 1{,}04$ (Landolt); auf demselben Wege, jedoch unter Hinzunahme von Aetherarten, bei welchen der Werth $_n(CH_2)O<$, von Paraffinen, bei denen der Werth $_n(CH_2)$ abgezogen wurde, fand sich für H im Mittel $r_\alpha = 1{,}103$ (Brühl).

Die Differenz zwischen diesen Werthen und dem bekannten Increment für CH_2 liefert r_α für C = 2,48 (Landolt); 2,37 (Brühl).

Kohlenstoffdoppelbindung. 20. Der Einfluss, den eine zwischen zwei Kohlenstoffatomen eintretende mehrfache Bindung auf die Höhe der Molecularrefraction ausübt, ist quantitativ viel bedeutender, als der des analogen Vorganges beim Sauerstoff. — Bereits im Jahre 1870 beobachtete Gladstone[3]) bei der Untersuchung aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate Molecularrefractionen, welche die mit den Landolt'schen Mittelzahlen aus den empirischen Formeln berechneten bedeutend überstiegen; Brühl[4]) konnte später nachweisen, dass diese Erscheinung für alle sogenannten ungesättigten Verbindungen allgemeine Gültigkeit habe. Körper, welche ihrem chemischen Verhalten nach Kohlenstoffdoppelbindungen besitzen, zeigen sämmtlich gegenüber den Substanzen mit einfacher Kohlenstoffverkettung einen Brechungsüberschuss, der im Allgemeinen der Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen direct proportional ist.

Bei der grossen Wichtigkeit der Sache möge hier die vollständige, von Brühl[5]) neuerdings gegebene Zusammenstellung der augenblicklich für den Nachweis des Gesagten verwertheten Beobachtungen Platz finden; in den ersten Columnen ist noch das weniger umfangreiche Material verzeichnet, aus welchem auf Grund der Gladstone'schen Formel und der älteren Landolt'schen Atomrefractionen, die betreffende bedeutsame Thatsache von Brühl zuerst erschlossen wurde[4]).

---

[1]) Landolt, Lieb. Ann. **213**, 75, 1882; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1035, 1882. — [2]) Brühl a. a. O., S. 174. — [3]) Gladstone, Journ. chem. Soc. **8** (**23**), 147, 1870. — [4]) Brühl, Lieb. Ann. **200**, 139, 1880. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2135, 1879. — [5]) Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 180, 1891.

Körper mit einer Kohlenstoffdoppelbindung.

		Beobachter:	M_α gefunden	M_α mit den Atom-refractionen berechnet	Diff.	$\mathfrak{M}_\alpha$ gefunden	$\mathfrak{M}_\alpha$ mit den Atom-refractionen berechnet	Diff.
Allylalkohol	C_3H_6O'	Brühl [1]	27,9	25,8	2,1	16,85	15,22	1,63
Acroleïn	C_3H_4O''	" [1]	26,4	23,2	3,2	16,01	13,84	2,17
Allyläthyläther	$C_5H_{10}O<$	" [1]	43,4	41,0	2,4	26,39	24,51	1,88
Allylacetat	$C_5H_8O<O''$	" [1]	43,3	41,4	1,9	25,26	24,63	1,63
Allylchlorid	C_3H_5Cl	" [1]	33,6	31,3	2,3	20,32	18,62	1,70
Methacrylsäure	$C_4H_6O'O''$	" [1]	36,3	33,8	2,5	21,80	19,91	1,89
Amylen	C_5H_{10}	" [1]	40,4	38,0	2,4	24,64	22,86	1,78
Allylbromid	C_3H_5Br	" [2]	—	—	—	23,78	21,47	2,31
Allyldimethylcarbinol	$C_6H_{12}O'$	Kanonnikoff [3]	—	—	—	30,84	28,93	1,91
Aethylcrotonat	$C_6H_{10}O<O''$	Brühl [2]	—	—	—	31,49	29,21	2,28
Octylen	C_8H_{16}	" [2]	—	—	—	38,61	36,57	2,04
Allyldiäthylcarbinol	$C_8H_{16}O'$	Kanonnikoff [3]	—	—	—	39,72	38,07	1,65
Allylmethylpropylcarbinol	$C_8H_{16}O'$	" [3]	—	—	—	39,99	38,07	1,92
Allyldipropylcarbinol	$C_{10}H_{20}O'$	" [3]	—	—	—	48,85	47,22	1,63
				Mittel	2,4 [6]			1,886

Körper mit zwei Kohlenstoffdoppelbindungen.

		Beobachter:	M_α gefunden	M_α mit den Atom-refractionen berechnet	Diff.	$\mathfrak{M}_\alpha$ gefunden	$\mathfrak{M}_\alpha$ mit den Atom-refractionen berechnet	Diff.
Valerylen	C_5H_8	Brühl [1]	39,9	35,4	4,5	24,16	20,65	3,51
Diallyl	C_6H_{10}	" [1]	47,5	43,0	4,5	28,77	25,22	3,55
Diallylcarbinol	$C_7H_{12}O'$	Kanonnikoff [3]	—	—	—	34,88	31,30	3,58
Aethylhexyliden	C_8H_{14}	Reformatski [4]	—	—	—	38,47	34,36	4,11
Diallylmethylcarbinol	$C_8H_{14}O$	Kanonnikoff [3]	—	—	—	39,29	35,87	3,42
Diallylpropylcarbinol	$C_{10}H_{18}O'$	" [3]	—	—	—	48,27	45,01	3,26
Methoxyldiallylessigsaures Aethyl	$C_{11}H_{18}O<_2O''$	Barataeff [5]	—	—	—	54,98	51,51	3,47
Limonen	$C_{10}H_{16}$	Kanonnikoff [3]	—	—	—	45,06	41,30	3,76
			Mittel	$4,5 = 2 \times 2,25$ [6]				$3,583 = 2 \times 1,791$

Hauptmittel für |= 1,836

[1]) Brühl, Lieb. Ann. **200**, 139; **203**, 1, 1880. — [2]) Brühl, Lieb. Ann. **235**, 1, 1886. — [3]) Kanonnikoff, Journ. f. pr. Ch. (2) **32**, 497, 1885. — [4]) Reformatski, Journ. f. pr. Ch. **30**, 217, 1884. — [5]) Barataeff, Journ. f. pr. Ch. (2) **35**, 1, 1887. — [6]) Auf die Lorenz'sche Formel umgerechnet (Landolt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1038, 1882) ergeben sich aus dieser Columne die Werthe |= $= 1,79$ bezw. $3,47 = 2 \times 1,74$.

Es ergiebt sich aus der Tabelle unmittelbar, dass für je eine Aethylenbindung ein Refractionsincrement eintritt, das im Mittel für Strahl H_α bei Anwendung der Lorenz'schen Formel 1,84 beträgt. *Hat man demnach auf Grund dieses Ausdrucks aus dem Mittelwerth der Atomrefractionen und der empirischen Formel einer Substanz die Molecularbrechung derselben berechnet, so ist, falls der Körper n Doppelbindungen aufweist, dem gefundenen Werthe die Constante n . 1,84 hinzuzufügen.* — Das Verhalten der aromatischen Verbindungen wird später zur Besprechung gelangen.

Dreifache Kohlenstoffbindungen. 21. Weniger untersucht ist der Einfluss der dreifachen, sogenannten Acetylenbindung. Brühl[1]) hat mehrere Derivate des Propargylalkohols $HC \equiv C \,.\, CH_2OH$ und das Heptiden (norm. Pentylacetylen $C_5H_{11} \,.\, C \equiv CH$) gemessen.

	$M\alpha$		Diff.	$\mathfrak{M}\alpha$		Diff.
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet	
Propargylalkohol C_3H_4O' . .	24,67	23,00	1,67	14,83	13,01	1,82
Propargyläthyläther $C_5H_8O<$	40,51	38,20	2,31	24,54	22,30	2,24
Propargylacetat $C_5H_6O<O''$	40,75	39,00	1,75	24,57	22,43	2,14
Heptiden C_7H_{12}	53,83	50,60	3,23	32,46	29,79	2,67
	Mittel für $\equiv$		2,24			2,22

Das Material ist noch zu ungenügend und die Abweichungen der Einzelbeobachtungen unter einander zu gross, als dass der Mittelwerth 2,22 grosse Sicherheit beanspruchen könnte; anscheinend liegt das Increment für die dreifache Bindung ein wenig höher, als das der Doppelbindung.

Cyklische Verbindungen. Einfluss der Ringschliessung. 22. Die Atomrefractionen sind abgeleitet worden aus Körpern der fetten Reihe, also Methanderivaten mit offener Kette; es fragt sich nun, ob die Gültigkeit dieser Werthe erhalten bleibt für den Fall, dass in dem Körper eine in sich geschlossene Kette, ein Ring, sich vorfindet. Die Untersuchungen Brühl's und Anderer haben ergeben, dass nirgendwo ein Einfluss der genannten Bindungsart auf die Höhe der Molecularrefraction nachzuweisen ist.

Für carbocyklische Verbindungen zunächst hat sich dies am Dichlortrimethylen[2]) zeigen lassen:

	$\mathfrak{M}_\alpha$ gefunden	$\mathfrak{M}_\alpha$ berechnet	$\mathfrak{M}_D$ gefunden	$\mathfrak{M}_D$ berechnet
CH_2 / $H_2C \triangle C \,.\, Cl_2$	24,05	23,54	24,18	23,70

Die kleine, die Versuchsfehler nur wenig übersteigende Differenz ist wohl auf die auch in anderen Fällen beobachtete (S. 593) brechungssteigernde Anhäufung mehrerer Halogenatome an einem und demselben Kohlenstoffatom zurückzuführen.

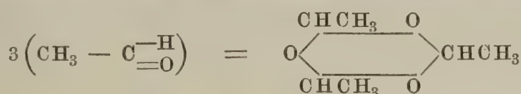
[1]) Brühl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2146, 1879. Lieb. Ann. **235**, 78, 1886. Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 187, 1891. — [2]) Brühl, Ber. d. chem. Ges. **25**, 1954, 1892. Ueber die Wahrscheinlichkeit der hier angenommenen Formel des Dichlortrimethylens siehe Gustavson, Journ. f. pr. Chem. **42**, 495, 1890.

Das gleiche Resultat ergeben carbocyklische aromatische Substanzen (s. §. 23).

Für heterocyklische, Sauerstoff im Ring einschliessende Körper diene als Beispiel der Paraldehyd[1]).

	$\mathfrak{M}_\alpha$ beobachtet	$\mathfrak{M}_\alpha$ berechnet	
Aldehyd, C_2H_4O	11,50	11,46	Landolt
Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3$ . . .	32,40	32,10	Brühl.

Die Bildung des Paraldehyds aus dem Acetaldehyd geht nach der allgemeinen Annahme derart vor sich, dass gemäss dem Schema:



unter Umwandlung von drei doppelten Sauerstoffbindungen in sechs einfache ein ringförmig verkettetes Atomgebilde entsteht. Hierbei muss das Increment für die Sauerstoffdoppelbindung, $3 \times 0{,}76 = 2{,}28$, verschwinden; in der That hat die Molecularrefraction des Paraldehyds gegenüber derjenigen des Acetaldehyds um 2,10 abgenommen, eine etwaige besondere Wirkung der Ringbildung ist demnach nicht nachweisbar.

Die Erfahrungen an einem cyklischen Aether, dem Epichlorhydrin, bestätigen dies[2]).

	$\mathfrak{M}_\alpha$ beobachtet	$\mathfrak{M}_\alpha$ berechnet	$\mathfrak{M}_D$ beobachtet	$\mathfrak{M}_D$ berechnet
$O<\begin{matrix}CH.CH_2Cl \\ \vert \\ CH_2\end{matrix}$	20,47	20,28	20,56	20,44.

Heterocyklische, stickstoffhaltige Körper lassen, wie gleich hier bereits (vergl. auch §. 32) constatirt werden soll, ebenfalls die optische Einflusslosigkeit der Ringbindung beobachten. Nach den Untersuchungen Eykman's[3]) an Piperidin-, Pipecolin-, Pyrrolidinderivaten stimmt die Molecularrefraction derselben vollständig mit der aus den gewöhnlichen Atomrefractionen berechneten überein[4]).

		M_A beobachtet	M_A berechnet	$\mathfrak{M}_A$ beobachtet	$\mathfrak{M}_A$ berechnet
Methylpiperidin	$CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2\end{matrix}>NCH_3$	51,50	51,28	30,96	30,71
Methyl-α-pipecolin	$\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3) \\ \cdot \\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}>NCH_3$	58,74	58,72	35,28	35,18
α-α_1-(2.5)-Dimethylpyrrolidin	$\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3) \\ \cdot \\ CH_2.CH(CH_3)\end{matrix}>NH$	50,97	50,93	30,70	30,52

Aromatische Substanzen. 23. Bekanntlich weisen die Körper der aromatischen Reihe gegenüber den Methanderivaten in mancher Beziehung ein eigenthümliches chemisches Verhalten auf. Dieser Gruppenunterschied tritt auch im Brechungsvermögen deutlich zu Tage: bei den Benzolderivaten verschwindet der additive Charakter der Molecularrefraction der Fettkörper mehr oder weniger, und der Einfluss der Constitution, die ja

---

[1]) Brühl, Ann. Chem. Ph. **203**, 43, 1880. — [2]) Brühl, Ber. d. chem. Ges. **24**, 657, 1891. — [3]) Eykman, Ber. d. chem. Ges. **25**, 3069, 1892. — [4]) Vergl. auch Nasini und Carrara, Ztschr. f. phys. Chem. **17**, 539, 1895, über das optische Verhalten sauerstoff-, stickstoff- und schwefelhaltiger heterocyklischer Körper.

gerade in dieser Reihe grosser Veränderlichkeit fähig ist, macht sich in hervorragendem Maasse geltend.

Was zunächst den Zuwachs der molecularen Brechung für eine Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 anlangt, so ist derselbe im Mittel von dem für die Methanderivate geltenden manchmal nicht gerade allzusehr verschieden; wohl aber zeigen die einzelnen Beobachtungen unter einander viel grössere Schwankungen, als bei den Fettkörpern. Auch wächst die specifische Brechung hier nicht immer mit dem Moleculargewicht (Columne 3), unter Umständen kann, wie bereits Landolt[1]) bei seinen ersten Untersuchungen beobachtete, das Gegentheil eintreten. Die folgende Zusammenstellung ist von Brühl[2]) gegeben und berechnet.

	$\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	Differenz für CH_2	$\mathfrak{M}_\alpha$	Differenz für CH_2
Benzol C_6H_6	0,3324		25,93	
Toluol C_7H_8	0,3347	+ 0,0023	30,79	+ 4,86
m-Xylol C_8H_{10}	0,3370	+ 0,0023	35,73	4,94
Mesitylen C_9H_{12}	0,3361	— 0,0009	40,33	4,60
Toluol C_7H_8	0,3347		30,79	
Aethylbenzol C_8H_{10}	0,3343	— 0,0004	35,44	4,65
Phenol C_6H_6O	0,2952		27,75	
Benzylalkohol C_7H_8O	0,2984	+ 0,0032	32,23	4,48
Phenylpropylalkohol $C_9H_{12}O$.	0,3070	2 × + 0,0043	41,75	2 × 4,76
Benzoësaures Methyl $C_8H_8O_2$.	0,2761		37,55	
„ Aethyl $C_9H_{10}O_2$	0,2813	+ 0,0052	42,20	4,65
Hydrozimmtsaures Aethyl $C_{11}H_{14}O_2$	0,2857	2 × + 0,0022	50,85	2 × 4,33

Hauptmittel für CH_2 4,62; bei den Methanderivaten 4,57.

Auch Gladstone und Perkin[3]) und Perkin[4]) fanden bei der successiven Methylirung aromatischer Amine das Brechungsincrement für CH_2 theils höher, theils niedriger als in den Fettkörpern, immer aber stark variirend mit der gegenseitigen Stellung der Substituenten.

Der Refractionswerth für Hydroxylsauerstoff liegt ebenfalls zwar nur wenig höher, als in der aliphatischen Reihe, aber wiederum mit grösseren Einzelabweichungen vom Mittel. (Brühl, a. a. O.)

	$\mathfrak{M}_\alpha$	Differenz für O′
Phenol C_6H_6O'	27,75	
Benzol C_6H_6	25,93	1,82
Benzylalkohol C_7H_8O'	32,23	
Toluol C_7H_8	30,79	1,44
Phenylpropylalkohol $C_9H_{12}O'$.	41,75	
Mesitylen C_9H_{12}	40,33	1,42

Mittel 1,56; für die Fettkörper 1,51.

[1]) Landolt, Poggend. Ann. 123, 595, 1864. — [2]) Brühl, Ztschr. f. phys. Chem. 7, 162, 1891. — [3]) Gladstone und Perkin, Journ. chem. soc. 55, 755, 1889. — [4]) Perkin, Journ. chem. soc. 69. 1152, 1896.

Analog den Olefinen (§. 20) zeigen endlich auch die aromatischen Körper sämmtlich eine höhere Molecularrefraction, als sich aus ihrer Formel und dem aus den gesättigten Fettkörpern abgeleiteten Mittelwerth der Atomrefractionen berechnet. Da man im Ring dieser Substanzen ebenfalls mehrfache Kohlenstoffbindungen oder dem Aehnliches annimmt, so fragt es sich, in wie weit das Brechungsincrement für je eine dieser Bindungen seiner Höhe nach dem bei den olefinischen Substanzen gefundenen entspricht. Nachfolgende von Brühl [1]) herrührende Zusammenstellung mag hierüber Auskunft geben.

	Beobachter	$\mathfrak{M}_\alpha$		Differenz
		beobachtet	berechnet	
Benzolverbindungen. $\ulcorner_3$				
Benzol C_6H_6	Brühl	25,93	20,81	5,12 = 3 . 1,73
Phenol C_6H_6O'	Landolt	27,75	22,31	5,44 = 3 . 1,83
Chlorbenzol C_6H_5Cl	Brühl	30,90	25,72	5,18 = 3 . 1,75
Brombenzol C_6H_5Br	—	33,76	28,57	5,19 = 3 . 1,76
Toluol C_7H_8	—	30,79	25,38	5,41 = 3 . 1,83
Benzylalkohol C_7H_8O'	—	32,23	26,89	5,34 = 3 . 1,80
Benzaldehyd C_7H_6O''	Landolt	31,77	25,50	6,27 = 3 . 2,11
Salicylaldehyd $C_7H_6O'O''$	—	34,03	27,01	7,02 = 3 . 2,35
Benzoylchlorid C_7H_5ClO''	Brühl	36,79	30,41	6,38 = 3 . 2,14
Metaxylol C_8H_{10}	—	35,73	29,95	5,78 = 3 . 1,95
Aethylbenzol C_8H_{10}	—	35,44	29,95	5,49 = 3 . 1,86
Benzoësaures Methyl $C_8H_8O<O''$	Landolt	37,55	31,73	5,82 = 3 . 2,00
Salicylsaures Methyl $C_8H_8O'O<O''$	—	39,80	33,24	6,56 = 3 . 2,24
Phtalylchlorid $C_8H_4Cl_2O_2''$	Brühl	46,81	40,02	6,79 = 3 . 2,26
Mesitylen C_9H_{12}	—	40,33	34,52	5,81 = 3 . 1,96
Phenylpropylalkohol $C_9H_{12}O'$	Brühl	41,75	36,03	5,72 = 3 . 1,93
Benzoësaures Aethyl $C_9H_{10}O<O''$	Landolt	42,20	36,30	5,90 = 3 . 2,03
Hydrozimmtsaures Aethyl $C_{11}H_{14}O<O''$	Brühl	50,85	45,14	5,41 = 3 . 1,86
Cinnamylverbindungen. $\ulcorner_4$				
Styrol C_8H_8	Brühl	35,98	27,64	8,34 = 4 . 2,09
Zimmtaldehyd C_9H_8O''	—	43,51	32,44	11,07 = 4 . 2,77
Zimmtalkohol $C_9H_{10}O'$	—	42,42	33,82	8,60 = 4 . 2,15
Zimmtsaures Aethyl $C_{11}H_{12}O<O''$	—	53,62	43,24	10,38 = 4 . 2,60

Wie man sieht, ist das Refractionsincrement für eine Doppelbindung grossen Schwankungen ausgesetzt und übersteigt im Allgemeinen den olefinischen Mittelwerth 1,84 nicht unbedeutend. —

Aus allem Angeführten ergiebt sich klar, dass bei aromatischen Substanzen die Molecularrefraction dem Einfluss gewisser, in ihrer Wirkung noch nicht vollständig erkannter structureller Eigenthümlichkeiten in höherem Maasse unterworfen ist, als bei den Methanderivaten, und es lässt sich voraussehen, dass unter Umständen noch stärkere Abweichungen auftreten werden, als sie die in den Tabellen zufällig vereinigten Sub-

---

[1]) Brühl, a. a. O. 7, 181, 1891.

stanzen aufweisen. Solche Abweichungen sind denn auch in grosser Zahl beobachtet worden.

Eine abnorme Steigerung der Molecularrefraction tritt vorzüglich dann zu Tage, wenn im Molecül ein Benzolrest mit einem anderen oder mit einer äthylenischen Gruppe $C = C$ verbunden ist. So zeigte Gladstone, der überhaupt zuerst auf das eigenthümliche Verhalten der aromatischen Substanzen hatte hinweisen können, im Laufe einer grösseren Untersuchung[1]), dass die Höhe der Atomrefraction des Kohlenstoffs in Benzolderivaten mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt des Molecüls ständig ansteigt. Während Landolt aus aliphatischen Substanzen $r_\alpha = 5,0$ abgeleitet hatte, findet Gladstone

im	Benzol C_6H_6 bis Xylol C_8H_{10}	Naphtalin $C_{10}H_8$	Phenanthren $C_{14}H_{10}$	Stilben $C_{14}H_{12}$	Pyren $C_{16}H_{10}$
$r_{Lin. A}$ für C	5,97—6,13	6,47	6,81	6,98	7,07

Nasini und Bernheimer[2]) und Nasini[3]) erhielten u. A. besonders an Naphtalinderivaten, die Werthe:

	M_α		$\mathfrak{M}_\alpha$	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
Naphtalin $C_{10}H_8$	76,4	72,4	43,9	42,0
Dimethylnaphtalin $C_{10}H_6(CH_3)_2$ . .	92,9	87,6	53,0	51,1
Bromnaphtalin $C_{10}H_7 . Br$	90,6	86,4	51,0	50,0
α-Naphtol $C_{10}H_7 . OH$	80,5	75,2	45,7	43,6
α-Methylnaphtol $C_{10}H_6(CH_3) . OH$.	88,5	82,8	50,4	48,2
α-Propylnaphtol $C_{10}H_6(C_3H_7)OH$.	104,2	98,0	59,1	55,2
Styrol $C_6H_5 . CH : CH_2$	61,6	60,6	35,9	35,3
Zimmtalkohol (Styron) $C_6H_5 . CH : C_2H_3 . OH$	73,7	70,4	42,5	41,4
Anethol $CH_3O . C_6H_4 . C_3H_5$ . . .	82,9	78,0	48,0	46,0

Die Berechnungen sind ausgeführt unter Anrechnung des mittleren Refractionsincrementes für die nach den üblichen Structurformeln anzunehmenden Doppelbindungen; die bedeutenden Differenzen werden durch die Anwendung der Lorenz'schen Formel allerdings unverkennbar, auch procentisch, herabgedrückt. Ausgedehnte Untersuchungen von Kanonnikoff[4]) und Perkin[5]) führten zu ähnlichen Resultaten.

Bei einer Anzahl von Benzolderivaten hat sich nun eine Parallelität zwischen dieser Steigerung des Brechungsvermögens und einer bestimmten Atomanordnung und Vertheilung der Valenzen innerhalb der substituirenden Gruppe nachweisen lassen. Die umfangreichen Messungen Eykman's[6]) an Allylbenzolkörpern und den ihnen isomeren Propenyl-

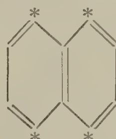
[1]) Gladstone, Proc. Roy. Soc. London 32, 1881. Philosoph. Magaz. (5) 11, 54, 1881. Journ. chem. soc. 45, 241, 1884. — [2]) Nasini und Bernheimer, Atti R. Acc. Linc. (3) Mem. 18, 1884. — [3]) Nasini, Atti R. Acc. Linc. (3), Transunt. 8, 1884, eod. l. (4) Rendic. 1, 1885. — [4]) Kanonnikoff, Constitution und Lichtbrechungsvermögen, Kasan 1880. Lichtbrechungsvermögen, Kasan 1884. Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1697, 1881, 16, 3047, 1883. Journ. f. pract. Chem. N. F. 31, 321, 32, 497, 1885. — [5]) Perkin, Journ. chem. soc. 69, 1152, 1896. — [6]) Eykman, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2736, 1889, 23, 855, 1890; vergl. auch Nasini, Atti R. Acc. Rend. (4) 6, 299, 1890.

benzolverbindungen haben ergeben, dass die Allylderivate durchgängig normale, die Propenylderivate erhöhte Refraction (und Dispersion) zeigten. Nachstehend nur einige Beispiele.

Allylderivate.

	$\mathfrak{M}_D$ beobachtet	$\mathfrak{M}_D$ berechnet	$n_\gamma - n_\alpha$
Methylchavicol $CH_3O . C_6H_4 . C_3H_5$ $\overline{|}_{\overline{4}}$.	46,0	46,2	0,0277
Safrol $(CH_2 . O_2) : C_6H_3 . C_3H_5$ $\overline{|}_{\overline{4}}$	45,9	45,8	0,0310
Apiol $\left.\begin{matrix}(CH_3O)_2\\(CH_2O_2)\end{matrix}\right\}$ $C_6H_2 . C_3H_5$ $\overline{|}_{\overline{4}}$	59,0	58,6	0,0288
Propenylderivate.			
Anethol	48,1	46,2	0,0430
Isosafrol	47,6	45,8	0,0462
Isapiol	60,9	58,6	0,0423

Die Allylgruppe hat nun aber die Constitution $— CH_2 — CH = CH_2$, während die Propenylgruppe nach dem Schema $— CH = CH — CH_3$ gebaut ist. Es liegt nahe, bei den Körpern letzter Art die Steigerung der Refraction mit dem Umstande in Verbindung zu bringen, dass in ihnen das äthylenische Kohlenstoffatom der Seitenkette unmittelbar mit dem Benzolreste zusammenhängt. Diese zuerst von Gladstone[1]) mehr vermuthungsweise ausgesprochene Ansicht ist durch die erwähnten Eykman'schen Untersuchungen sehr wahrscheinlich gemacht. Eine solche Auffassung über die Wirkung eines mit dem Benzolreste näher verbundenen ungesättigten Kohlenstoffatomes würde auch das abnorme Brechungsvermögen des Naphtalins und seiner unhydrirten Derivate erläutern. Unter Zugrundelegung des Erlenmeyer'schen Naphtalinschemas



besitzt dasselbe vier derartig beschaffene Kohlenstoffatome.

In anderen Fällen ist jedoch bei den vielen möglichen Complicationen im Aufbau der aromatischen Substanzen ein so durchsichtiger Zusammenhang zwischen constitutiven Eigenthümlichkeiten und Refractionssteigerung bis jetzt nicht erkannt und es ist darum die Frage berechtigt, ob man angesichts dieser nicht abzuweisenden Unsicherheiten von der Anwendung refractometrischer Methoden zur Constitutionsbestimmung aromatischer Substanzen vorläufig ganz Abstand nehmen soll, eine Ansicht, zu welcher Nasini hinneigt, oder ob nicht unter gewissen Einschränkungen dieselben doch von Nutzen sein könnten. Auf einen dem entsprechenden Mittelweg hat Brühl[2]) hingewiesen.

Fast alle bis jetzt untersuchten aromatischen Körper abnormen Verhaltens zeigen zugleich eine grössere Dispersion, eine Erscheinung, die bereits Gladstone nicht entgangen war. Nach Brühl sind es nun

[1]) Gladstone, Proc. Lond. Roy. Soc. 1881, 327. — [2]) Brühl, Lieb. Ann. **235**, 54, 1886.

weniger structurelle Einflüsse, als in erster Linie diese ungewöhnliche Dispersion, welcher die abnorme Refractionssteigerung zuzuschreiben ist. Einige von Nasini gemessene Substanzen sollen dies zeigen.

	Cauchy's B	$\mathfrak{M}_\alpha$ gefunden	$\mathfrak{M}_\alpha$ berechnet	Differenz
Naphtalin $C_{10}H_8 \vert\!=_5$	1,50	43,93	42,02	1,91
Dimethylnaphtalin $C_{12}H_{12} \vert\!=_5$	1,64	52,99	51,14	1,85
Hexahydronaphtalin $C_{10}H_{14} \vert\!=_2$	0,83	43,12	42,92	0,20
Hexahydrodimethylnaphtalin $C_{12}H_{18} \vert\!=_2$	0,66	52,16	52,04	0,12

Man sieht, wie die, durch die Constante B der Cauchy'schen Formel ihrer Grösse nach annähernd ausgedrückte Dispersion nach der Hydrirung bedeutend gesunken ist; es findet sich alsdann, ohne dass sich im inneren Bau des Molecüls etwas geändert hätte, sehr gute Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung. Um dem Einwand zu begegnen, dass die Uebereinstimmung jetzt nicht durch die Abnahme der Dispersion veranlasst sei, sondern einfach durch die nach der Hydrirung eingetretene Verminderung der Zahl der Doppelbindungen, wird noch auf das Verhalten einiger Körper aufmerksam gemacht, von gleicher grösserer Zahl an Doppelbindungen und grossen Unterschieden in der Dispersion.

	Beobachter	Cauchy's B	$\mathfrak{M}_\alpha$ gefunden	$\mathfrak{M}_\alpha$ berechnet	Differenz
Styrol $C_8H_8 \vert\!=_4$	Brühl	1,29	35,98	35,28	0,70
Allylparakresolat $C_{10}H_{12}O' \vert\!=_4$	—	0,93	45,98	45,98	0,00
Allylphenolat $C_9H_{10}O' \vert\!=_4$	Nasini	0,89	41,23	41,42	0,19
Phenylbutylen $C_{10}H_{12} \vert\!=_4$	—	0,84	44,21	44,40	0,19

Hiernach kann man allerdings wohl annehmen, dass die bei aromatischen Körpern beobachtete Refractionssteigerung bezw. abnorme Zunahme des Doppelbindungsincrementes, wenn nicht von der Höhe der Dispersion verursacht, so doch mit ihr parallel gehend ist. Eliminiren können wir nun, wie früher (§. 5) ausführlich gezeigt, die Dispersion mit Sicherheit bis jetzt nicht; es wird sich also darum handeln, eine Grenze festzusetzen, bis zu welcher die Wirkung derselben erfahrungsgemäss nicht allzu fühlbar auftritt. Als solche Dispersionsgrenze schlägt Brühl[1]) auf Grund seiner Beobachtungen die Dispersion des Zimmtalkohols vor. Die Werthe der Brechungsexponenten bei 20⁰ sind für diesen Körper:

$$n_\alpha = 1{,}5751 \quad n_D = 1{,}5819 \quad n_\beta = 1{,}5999 \quad n_\gamma = 1{,}6163$$
$$n_\gamma - n_\alpha = 0{,}0412 \quad n_\beta - n_\alpha = 0{,}0248$$

Es ergiebt sich also aus diesen Annahmen der für die praktische Anwendung der Molecularbrechung zu Constitutionsbestimmungen wichtige Satz:

In aromatischen Substanzen zeigt die Molecularrefraction, berechnet nach der Lorenz'schen Formel, für je eine Doppelbindung ein Increment von leidlicher Constanz. Die Höhe desselben kann, entsprechend dem Mittelwerth der olefinischen Körper, mit ziemlicher Annäherung $\vert\!= \; = 1{,}84$ *gesetzt werden, wenn*

---

[1]) Brühl, Lieb. Ann. 235, 72, 1886.

a) die Dispersion der Substanz diejenige des Zimmtalkohols nicht überschreitet[1]),
b) die Anzahl der Doppelbindungen nicht zu gross ist.

Ist diesen Bedingungen nicht genügt, so wird man im Allgemeinen auf mehr oder minder grosse Unregelmässigkeiten rechnen müssen.

Dass nicht etwa die ringförmige Bindung in den aromatischen Körpern gegenüber der kettenförmigen Anordnung der aliphatischen Reihe eine Besonderheit im Brechungsvermögen bedingt, erweisen andererseits zahlreiche Beispiele, wo die Uebereinstimmung mit den Atomrefractionswerthen der fetten Reihe ziemlich vollständige ist.

	Beobachter	$\mathfrak{M}_\alpha$ beobachtet	$\mathfrak{M}_\alpha$ berechnet	Differenz
Limonen $C_{10}H_{16}$ $\ulcorner_2$ . .	Kanonnikoff	45,06	41,44	3,62 = 2 . 1,84 — 0,05
Pinen $C_{10}H_{16}$ $\ulcorner$ . . .	—	43,77	41,44	2,33 = 1 . 1,84 + 0,49
Tetrahydroterpen $C_{10}H_{20}$	—	46,02	45,60	0,42 = 0 . 1,84 + 0,42

Die Refractionssteigerung geht hier augenscheinlich lediglich proportional der Anzahl der Doppelbindungen[2]).

Atomrefraction der Halogene. 24. Zu den Untersuchungen über die spectrometrischen Constanten der Fettkörper hat man auch Halogenderivate derselben in grösserer Zahl herangezogen, da gerade bei diesen Substanzen die Reindarstellung für gewöhnlich keine bedeutenderen Schwierigkeiten bedingt. Die aus diesen Beobachtungen abgeleiteten Atomrefractionen der Halogene mögen daher an dieser Stelle angeschlossen werden.

Die ersten einschlägigen Messungen stammen von Haagen[3]). Er erhielt im Mittel aus je drei Substanzen (meist Halogenalkylen)

	Cl	Br	J
r_α	9,79	15,34	24,87
r_A	9,53	14,75	23,55

Diese Zahlen fand Brühl[4]) an grösserem Material bestätigt. Es ergab sich im Mittel r_α für Cl zu 9,88, r_A für Br = 14,59, für J = 23,40. In letzter Zeit ist endlich von demselben Autor[5]) mit Hinzuziehung weiterer eigener Beobachtungen auf Grund der Lorenz'schen Formel eine Neuberechnung des Gesammtmaterials vorgenommen worden. Von jeder Gruppe (Chloride 18, Bromide 5, Jodide 5 Substanzen) sollen hier nur die grössten Abweichungen vom Mittel Platz finden.

---

[1]) Es möge hierzu nicht unerwähnt bleiben, dass Walden (Ztschr. f. phys. Chem. 20, 569, 1896) bei seinen Messungen an Cinnamyl- und Naphtalinderivaten (Amylester der Zimmtsäure, der Phenylpropiolsäure, der α- und β-Naphtoësäure) die besprochene abnorme Steigerung der Molecularrefraction nachweisen konnte (Ueberschuss von $\mathfrak{M}_{Na}$ über die Rechnung: 3,11 bis 3,76), ohne dass die Dispersion der Substanzen diejenige des Zimmtalkohols überstiegen hätte. Dieselbe fand sich $n_\beta - n_\alpha$ = 0,0201 bis 0,0240; Zimmtalkohol zeigt (s. o.) 0,0248. Eine allzu mechanische Anwendung des betreffenden Grenzwerthes der Dispersion dürfte danach nicht angezeigt sein. — [2]) Weitere bezügliche Ausführungen und Beispiele bei Brühl, Lieb. Ann. 235, 65, 1886. — [3]) Haagen, Pogg. Ann. 131, 117, 1867. — [4]) Brühl, Ber. d. chem. Ges. 13, 1128, 1880. — [5]) Brühl, Ztschr. f. phys. Chem. 7, 176, 1891.

		$\mathfrak{M}_\alpha$	Differenz	r_α Gesammtmittel
Aethylchloracetat	$C_4H_7ClO<O''$	26,79	5,62	
	$C_4H_7O<O''$	21,17		Chlor = 6,014
Acetylchlorid	C_2H_3ClO''	16,74	6,37	
	C_2H_3O''	10,37		
Aethylbromid	C_2H_5Br	18,89	8,64	
	C_2H_5	10,25		Brom = 8,863
Isopropylbromid	C_3H_7Br	23,88	9,06	
	C_3H_7	14,82		
Methyljodid	CH_3J	19,25	13,58	
	CH_3	5,67		Jod = 13,808
Propyljodid	C_3H_7J	28,73	13,91	
	C_3H_7	14,82		

Trotzdem die untersuchten Substanzen verschiedenen Körperclassen (Aldehyde, chlorirte Kohlenwasserstoffe, Säurechloride, Ester) angehören, sind die Differenzen verhältnissmässig so gering, dass man zu der Annahme geführt wird, die Atomrefraction des Halogens sei ganz unabhängig vom Bau des mit demselben verknüpften Restes. In der That fanden wir früher die grössten Abweichungen im atomaren Brechungsvermögen stets im Zusammenhang mit Verschiedenheiten in der Bindungsart *mehrwerthiger* Elemente; bei den *einwerthigen* Elementen fällt, da nur eine Bindungsart möglich ist, diese Ursache weg. Trotzdem sind gewisse constitutive Eigenthümlichkeiten auch hier unverkennbar. So beobachtet man durchschnittlich eine höhere Atomrefraction des Halogens bei den Säurechloriden, als bei den Alkylchloriden[1]), so dass ein Einfluss der mit dem Halogen verbundenen Carbonylgruppe wirksam zu sein scheint; ebenso steigt die Atomrefraction des Halogens, je mehr Atome desselben an das nämliche Kohlenstoffatom sich anlagern (r_α^{Cl} für Aethylmono-, di-, trichloracetat = 5,62; 5,99; 6,04 [Brühl]). Vergl. auch hierzu S. 593. Diese geringfügigen Unterschiede vermögen jedoch die praktische Verwendbarkeit der Mittelwerthe kaum zu beeinträchtigen.

Dispersion der Körper. 25. Analog dem Lichtbrechungsvermögen ist auch das Lichtzerstreuungsvermögen zur Erörterung stöchiometrischer Beziehungen herangezogen worden. In der That lässt sich annehmen, dass die einem Körper eigenthümliche Dispersion in engem Zusammenhang mit der Zusammensetzung und dem Bau seines Molecüls stehen wird und die Beobachtungen haben dies in vollem Maasse bestätigt. Die ersten bezüglichen Versuche rühren von Schrauf[2]) her, dem jedoch damals nur unvollkommenes Material zu Gebote stand; Gladstone[3]) hat später in einer Reihe von Arbeiten die Dispersion zahlreicher Körper und Körpergruppen bestimmt; in systematischer Weise wurde endlich in neuester Zeit der Gegenstand von Brühl[4]) behandelt.

Maass der Dispersion. 26. Schon bei den ersten Versuchen auf diesem Gebiete stellte sich, gerade wie bei der Refraction, das Bedürfniss

---

[1]) Le Blanc, Ztschr. f. phys. Chem. **4**, 554, 1889. — [2]) Schrauf, Pogg. Ann. **116**, 193, 1862, **119**, 461, 553, 1863. — [3]) Gladstone, Phil. Trans. 1858, 8; a. a. O. 1863, 323; Brit. Assoc. Rep. 1866, Trans. Sect. **10**, 37; Phil. Trans. 1869, 17; Phil. Magaz. **11**, 59, 1881; Brit. Assoc. Rep. 1881, Trans. Sect. 591; Chem. Soc. Journ. **46**, 258, 1884. — [4]) Brühl, Ztschr. f. phys. Chem. **7**, 140, 1891.

heraus, ein von der Dichte und Temperatur unabhängiges Dispersionsmaass zu finden. Als solches schlug Schrauf[1]) den Werth $\frac{B}{d^2}$ vor, wo B die zweite Constante der bekannten Cauchy'schen zweigliederigen Formel (S. 572), den sogenannten Dispersionscoëfficient, bedeutet. Der Ausdruck ist unter der hypothetischen, ziemlich unwahrscheinlichen Voraussetzung abgeleitet, dass die Aenderung der Constante B mit der Dichte selbst direct proportional sei. Später[2]) discutirt Schrauf noch gelegentlich die verwandten Ausdrücke $\frac{B}{d}$ und $\frac{B}{d^3}$, ohne sich mit Bestimmtheit für einen derselben zu entscheiden. Gladstone benutzt als Maass der Dispersion die Differenz zwischen den für zwei möglichst aus einander liegende Sonnenlinien (A und H) bestimmten, nach seiner Formel berechneten Refractionsconstanten, also den Ausdruck

$$\frac{n_H - 1}{d} - \frac{n_A - 1}{d} = \frac{n_H - n_A}{d}.$$

Brühl endlich verwendet unter Zugrundelegung der Lorenz'schen Formel den analogen Ausdruck

$$\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}.$$

Das kleinere Intervall der beiden Wasserstofflinien $H_\gamma - H_\alpha$ ist der leichteren Bestimmbarkeit halber gewählt.

Man sieht, dass der Schrauf'sche Ausdruck durch die Benutzung des Cauchy'schen B die Dispersion in ihrem vollen Umfang in Rechnung zu ziehen beabsichtigt. Dieser Anspruch ist jedoch ungerechtfertigt. Denn einerseits verschwindet schon bei Anwendung der dreigliederigen Form der Cauchy'schen Formel die charakteristische Bedeutung des B als „Dispersionscoëfficient", dann aber auch vermag, wie früher ausführlich erörtert, die Cauchy'sche Gleichung den Gang der Dispersion für grössere Intervalle im befriedigenden Anschluss an die Beobachtungen überhaupt nicht darzustellen. Angesichts dieser Sachlage begnügen sich die Ausdrücke von Gladstone und Brühl von vornherein mit einer partiellen Dispersion und weiter werden wir vorläufig auch wohl nicht gelangen, da diese Unzulänglichkeit der Cauchy'schen Gleichung mehr oder weniger, wenigstens bei Beschränkung auf die üblichen Beobachtungen (vergl. S. 576), auch für andere Dispersionsformeln gilt.

Ueber den Grad der Constanz, welchen die verschiedenen Ausdrücke bei Dichteänderungen aufweisen, sind mehrfach Untersuchungen angestellt worden. In Bezug auf den Schrauf'schen Ausdruck $\frac{B}{d^2}$ zeigte Landolt[3]) mit aller Sicherheit durch Messungen an Propionsäure, Aethylalkohol, Amylalkohol, Aldehyd und Bittermandelöl, dass bereits bei geringen Temperaturänderungen (etwa 10^0) von einer Constanz nicht die Rede sein kann. Der Werth der Gladstone'schen Differenz bleibt hingegen auch bei grösseren Temperaturunterschieden sehr constant, falls nicht gleich-

---

[1]) Schrauf, a. a. O. — [2]) Schrauf, Wied. Ann. 27, 300, 1886. — [3]) Landolt, Poggend. Ann. 123, 597, 1864.

zeitig Aenderung des Aggregatzustandes eintritt; geht jedoch der Körper aus Flüssigkeit in Dampf über, so treten gewisse Schwankungen auf. Auch die letzteren verschwinden wiederum fast ganz für den Brühl-Lorenz'-schen Ausdruck. Zur Illustration mögen einige, einer von Brühl an Messungen von Rühlmann (R.)[1]), Lorenz (L.)[2]), Prytz (P.)[3]) und Ketteler (K.)[4]) angestellten Berechnung[5]) entnommene Zahlen dienen.

Wasser t	$\frac{n_{Na} - n_{Li}}{d}$ [6])	$\frac{n_{Na}^2 - 1}{n_{Na}^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} - \frac{n_{Li}^2 - 1}{n_{Li}^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	Beobachter
0°	0,0022	0,0012	R.
10	0,0023	0,0012	L.
20	0,0022	0,0013	L.
90	0,0021	0,0012	R.
100	0,0022	0,0012	R.

	$\frac{n_{Na} - n_{Li}}{d}$			$\frac{n_{Na}^2 - 1}{(n_{Na}^2 + 2)\,d} - \frac{n_{Li}^2 - 1}{(n_{Li}^2 + 2)\,d}$			Flüssigkeit	Beobachter
	Dampf $t =$ ca. 100°	Flüssigkeit	Differenz	Dampf $t =$ ca. 100°	Flüssigkeit	Differenz	t	
Methylalkohol CH_4O.	0,0015	0,0022	— 0,0007	0,0010	0,0013	— 0,0003	12,6°	P.
Aethylalkohol C_2H_6O	0,0023	0,0028	— 5	0,0015	0,0015	± 0	10	L.
Aethyläther $C_4H_{10}O$.	0,0021	0,0029	— 8	0,0014	0,0016	— 2	10	L.
Methylpropionat $C_4H_8O_2$	0,0019	0,0025	— 6	0,0013	0,0014	— 1	9,7	P.
Aceton C_3H_6O	0,0023	0,0027	— 4	0,0015	0,0016	— 1	13,4	P.
Benzol C_6H_6	0,0039	0,0065	— 26	0,0026	0,0032	— 6	21,3	P.
Schwefelkohlenstoff CS_2	0,0060	0,0088	— 28	0,0040	0,0039	+ 1	10	L.
	$t = 0°$			$t = 0°$				
Schweflige Säure SO_2	0,0016	0,0020	— 4	0,0011	0,0011	± 0	− 24,1	K.

Die grosse Unabhängigkeit der unter Anwendung der Lorenz'schen Formel gewonnenen Werthe von Temperatur, Dichte, Aggregatzustand haben Brühl bestimmt, seinen Rechnungen ausschliesslich diesen Aus-

---

[1]) Rühlmann, Pogg. Ann. **132**, 1, 1867. — [2]) Lorenz, Wiedem. Ann. **11**, 70, 97, 102, 1880. — [3]) Prytz, Wiedem. Ann. **11**, 104, 1880. — [4]) Ketteler, Farbenzerstreuung der Gase, Bonn 1865. — [5]) Brühl, Ztschr. f. phys. Chem. **7**, 144, 1891. — [6]) Die Grenzen der Constanz der Gladstone'schen Differenz $\frac{n_2 - n_1}{d}$ gelten auch für den späteren Schrauf'schen Ausdruck $\frac{B}{d}$, der noch in neuerer Zeit von Barbier und Roux (Bull. soc. chim. [3] **3**, 255, 419; **4**, 9, 1890; C. R. **110**, 457, 527, 1071; **111**, 180, 235, 1890) in Anwendung gezogen worden ist. Denn, wie aus Cauchy's Formel folgt (vergl. Schrauf, Wiedem. Ann. **27**, 300, 1886, Brühl, a. a. O. 143), ist $B = (n_2 - n_1)m$, wo $m = \frac{\lambda_1^2 \lambda_2^2}{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}$, also lediglich gleich der Differenz der Brechungsexponenten, multiplicirt mit einem Factor von constantem Werthe für jedes gewählte Wellenlängenintervall. Die Anwendung des Cauchy'schen B führt also unter diesen Umständen zu gleichen Resultaten wie der Gladstone'sche Ausdruck, sie fordert jedoch diesem letzteren gegenüber unnützen Rechenaufwand.

druck zu Grunde zu legen. Auch im Folgenden sollen deshalb bezeichnen

$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$: das specifische Dispersionsvermögen $= \frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$,

$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$: die Moleculardispersion $= (\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha) P$,

$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$: die Atomdispersion.

In Bezug auf die Genauigkeit, mit welcher diese Werthe ermittelt werden können, hat sich zeigen lassen [1]), dass die Messung der specifischen Dispersion für flüssige Körper und das angegebene Wellenlängenintervall mit einem durchschnittlichen, weniger durch die Methoden als durch die schwankende Reinheit der Präparate veranlassten, Fehler von etwa 0,0003 behaftet ist. Die Zahlen für die Moleculardispersion würden demnach bei einem Moleculargewicht des Körpers von 100 200 300 eine mittlere Unsicherheit von 0,03 0,06 0,09 einschliessen.

Dispersion und Körperconstitution. 27. Die bereits erwähnten umfangreichen Untersuchungen Brühl's haben als allgemeines Resultat ergeben, dass die Dispersion eine Eigenschaft der Körper ist, welche viel mehr als die Refraction durch feinere Unterschiede in der Constitution der Körper beeinflusst wird. Schon bei Substanzen sehr ähnlicher Constitution finden wir z. B. den durch gleiche Zusammensetzungsdifferenzen hervorgebrachten Dispersionszuwachs relativ bedeutenderen Schwankungen ausgesetzt, als sie das Brechungsvermögen aufweist. Brühl [2]) hat für die Methanderivate die Atomdispersionen nach gleichen Methoden und aus dem gleichen Material abgeleitet, das für die Berechnung der Atomrefractionen diente; bezüglich des Verfahrens und der Einzelheiten kann daher auf das früher Gesagte und die Literatur verwiesen werden. Das Endresultat seiner Rechnungen war Folgendes:

Die wichtige Grundlage der ganzen Rechnung, die Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ für das Increment CH_2 fand sich im Mittel bei den

	Alkoholen	Aldehyden	Ketonen	Säuren	Aethern	Estern	Oxychloriden
zu	0,112	0,104	0,110	0,112	0,110	0,110	0,110

	Bromiden	Jodiden
zu	0,113	0,119

im Gesammtmittel demnach zu **0,110**.

Für die Atomdispersionen berechnen sich aus diesem Grundwerthe:

	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$	
Carbonylsauerstoff O″	0,086	(8 Subst. Min. 0,06, Max. 0,10)
Hydroxylsauerstoff O′	0,019	(aus Säuren min. Aldehyden 0,022, Min. 0,00, Max. 0,06; aus Säuren min. $n(CH_2)$O″ 0,016, Min. 0,00, Max. 0,03)
Aethersauerstoff O<	0,012	(16 Subst., Min. 0,00, Max. 0,03)
Wasserstoff H	0,036	(17 Subst., H_2 = 0,071, Min. 0,05, Max. 0,10)
Kohlenstoff C	0,039	
Chlor Cl	0,176	(18 Subst., Min. 0,14, Max. 0,22)
Brom Br	0,348	(5 Subst., Min. 0,33, Max. 0,37)
Jod J	0,774	(5 Subst., Min. 0,75, Max. 0,78)

[1]) Brühl, a. a. O. 149. — [2]) Brühl, Ztschr. f. phys. Chem. 7, 140, 1891.

Die Abweichungen der Einzelwerthe vom Mittel sind sehr merkbar, doch immerhin nicht so, dass die Durchschnittszahlen nicht eine gewisse Bedeutung beanspruchen könnten. Viel grössere Unregelmässigkeiten treten jedoch auf, sobald die wichtigste Constitutionsverschiedenheit, die mehrfache Kohlenstoffbindung, in Frage kommt.

Analog der Refraction zeigt auch die Dispersion ungesättigter Substanzen wohl einen Ueberschuss der Beobachtung über die mit den Mittelwerthen der angegebenen Atomdispersionen ausgeführte Rechnung, aber dieser Ueberschuss ist seiner Grösse nach sehr veränderlich. Er schwankte bei

Fettkörpern mit einer Aethylenbindung	(14 Subst.)	von	0,18	bis	0,41
„ „ zwei Aethylenbindungen	(8 „)	„	0,32	„	0,66
Benzolderivaten $\overline{\vert}_3$	(18 „)	„	0,73	„	2,08
Cinnamylverbindungen $\overline{\vert}_4$	(4 „)	„	1,72	„	3,44

Während bei den zwei Gruppen der olefinischen Substanzen die mittleren Incremente für je eine Doppelbindung wenigstens in sehr grober Annäherung übereinstimmen, bringen die drei äthylenischen Bindungen der Benzolderivate etwa die vierfache, die vier Doppelbindungen der Cinnamylkörper die acht- bis siebenzehnfache Wirkung hervor, die eine Doppelbindung in den Olefinen ausübt.

Aehnlich wie bei der Refraction kann auch hier ein Anwachsen der Dispersion in gewissen Fällen mit besonderen Eigenthümlichkeiten in der Constitution in Zusammenhang gebracht werden. So tritt stets grössere Dispersionssteigerung auf, wenn ein Kohlenstoffatom, dessen Valenzen zum Theil durch Doppelbindungen abgesättigt sind, sich in *unmittelbarer* Verbindung mit dem Benzolkern befindet. Dies trifft z. B. zu bei Benz- und Salicylaldehyd, wo eine Carbonylgruppe, bei den Propenylbenzolen, Naphtalin- und Anthracenkörpern, wo ein in äthylenischer Bindung befindliches Kohlenstoffatom diese besondere Stellung einnimmt (vergl. §. 23). Andere Fälle abnormer Dispersion lassen sich hingegen nicht unter diese Gesichtspunkte bringen, ebenso finden sich auch innerhalb der eben erwähnten Körpergruppen auffällige, vorläufig wenigstens nicht erklärliche Schwankungen in der Höhe der Dispersion.

Für die dreifache, Acetylenbindung, $\overline{\overline{\overline{\vert}}}$, ergab sich aus dem früher (§. 21) angeführten, wenig belangreichen Material als Dispersionszuwachs im Mittel 0,19 (4 Subst., Min. 0,17, Max. 0,22). —

Aus diesen Thatsachen darf der oben bereits vorweggenommene Schluss gezogen werden, dass die Dispersion eine Eigenschaft der Körper von viel grösserer Empfindlichkeit gegen Unterschiede im Aufbau des Molecüls ist, als die Refraction[1]). Da ferner die für Constitutionsänderungen bekannter Art eintretenden Dispersionszuwachse relativ bedeutender sind, als die entsprechenden Refractionsincremente, so folgt, dass die Dispersion vornehmlich in qualitativer Hinsicht bei der Prüfung der Körperconstitution nützlich werden kann. Eine Berechnung der Totaldispersion einer Substanz durch Summirung der Mittelwerthe von Atomdispersionen würde bei der verhältnissmässigen Unsicherheit der letzteren meist nur ein zweifelhaftes Resultat geben können, wohl aber ist, falls mehrere Körper

---

[1]) Vergl. auch Gladstone, Nature **24**, 468, 1881.

unter einander, oder auch eine einzelne Substanz, letztere geprüft unter verschiedenen Umständen, merkliche Differenzen der Dispersionswerthe liefern, mit Sicherheit anzunehmen, dass im Bau des Molecüls Verschiedenheiten bestehen oder Verschiebungen eingetreten sind. *Die Messung der Dispersion bildet demnach nach dieser Richtung eine werthvolle Ergänzung zur Bestimmung des Brechungsvermögens.*

Ein weiterer Ausbau dieser Materie, von welchem besonders dann wichtige Aufschlüsse zu erhoffen sind, wenn es gelänge, an Stelle des bis jetzt benutzten relativ recht kleinen Intervalls möglichst weit aus einander gelegene Spectralregionen zum Vergleiche heranzuziehen, muss der Zukunft vorbehalten bleiben.

Zusammenstellung der Atomrefractionen und Dispersionen für C, H, O und die Halogene. 28. Nachstehend folgt eine tabellarische Uebersicht der Atomrefractionen und Dispersionen für die bis jetzt behandelten Elemente. Die für die D-Linie angegebenen Werthe sind, im Hinblick auf die häufige Verwendung des Natronlichtes, aus Landolt's Beobachtungen für die Wasserstofflinien von Zecchini[1]) und Conrady[2]) berechnet worden; die auf die Cauchy'sche Constante A bezogenen Zahlen, die jetzt kaum noch zur Anwendung kommen, können für etwaige Nachrechnungen auf dem Gebiete der älteren Literatur von Nutzen sein. Diese Zahlen sind jedoch nicht zu verwechseln mit den bei englischen Autoren, Gladstone, Perkin u. A. vorkommenden Werthen M_A, welche mit der Fraunhofer'schen Sonnenlinie A ($\lambda = 760$) gewonnen sind.

		Gladstone's Formel			Lorenz-Lorentz's Formel				Dispersion. Brühl-Lorenz's Formel
		r_α	r_A	r_D	r_α		r_A	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
		Landolt 3)		Zecchini 1)	Landolt 3)	Brühl 4)	Landolt 3)	Conrady 2)	Brühl 4)
Kohlenstoff in einfacher Bindung .	C′	5,00	4,86	4,71	2,48	2,365	2,43	2,501	0,039
Wasserstoff . . .	H	1,30	1,29	1,47	1,04	1,103	1,02	1,051	0,036
Hydroxylsauerstoff	O′	} 2,80	2,71	2,65	1,58	1,506	1,56	1,521	0,019
Aethersauerstoff .	O<					1,655		1,683	0,012
Carbonylsauerstoff	O″	3,40	3,29	3,33	2,34	2,328	2,29	2,287	0,086
Chlor	Cl	9,79	9,53	10,05	6,02	6,014	5,89	5,998	0,176
Brom	Br	15,34	14,75 } Haagen 5)	15,34	—	8,863	—	8,927	0,348
Jod	J	24,87	23,55	25,01	—	13,808	—	14,12	0,774
Aethylenbindung .	=	2,4	2,0	2,64	1,78	1,836	1,59	1,71	[0,23]
Acetylenbindung .	≡	—	—	—	—	2,22	—	—	[0,19]

Vermittelst dieser Atomrefractionen kann, falls die empirische Formel

1) Zecchini, Atti Acc. R. Linc. Rendic. (5), vol. I, 2sem 186, 1892. — 2) Conrady, Ztschr. f. phys. Chem. **3**, 210, 1889. — 3) Landolt, Lieb. Ann. **213**, 75, 1882. Ber. d. chem. Ges. **15**, 1031, 1882. — 4) Brühl, Ztschr. f. phys. Chem. **7**, 191, 1891. — 5) Haagen, Pogg. Ann. **131**, 117, 1867.

eines Körpers bekannt ist, die Molecularrefraction desselben durch einfache Summation nach den Gleichungen:

(1) $M_\alpha (C_a H_b O''_c O'_d) = 5\,a + 1{,}30\,b + 3{,}40\,c + 2{,}80\,d,$

(2) $\mathfrak{M}_\alpha (C_a H_b O''_c O'_d O^{<}_e) = 2{,}37\,a + 1{,}10\,b + 2{,}33\,c + 1{,}51\,d + 1{,}66\,e$

berechnet werden. Für jede vorhandene Doppelbindung ist der Summe M_α hinzuzuaddiren die Constante 2,4; der Summe $\mathfrak{M}_\alpha$ die Constante 1,84. Analoges gilt mit den aus §. 27 sich ergebenden Einschränkungen für die Moleculardispersion.

Ferner findet man, wenn empirische Formel und Dichte des Körpers bekannt sind, aus der nach (1) berechneten M_α, dem Moleculargewicht P und der Dichte d nach der Formel:

$$n_\alpha = 1 + \frac{M_\alpha \cdot d}{P}$$

den Brechungsexponent der Substanz.

Einige, den ausgedehnten bezüglichen Rechnungen Landolt's[1]) entnommene Beispiele sollen einen ungefähren Anhalt darüber geben, wie weit auf diese Weise Uebereinstimmung der Molecularrefraction und des Brechungsexponenten mit der directen Beobachtung zu erzielen ist.

	d	M_α		$\mathfrak{M}_\alpha$		n_α	
		ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
Methylalkohol CH_4O' . .	0,7964	13,20	13,17	8,22	8,16	1,328	1,328
Aethylalkohol C_2H_6O' . .	0,8011	20,80	20,70	12,78	12,71	1,362	1,361
Propylalkohol (Iso) C_3H_8O'	0,8042	28,40	28,30	17,34	17,44	1,381	1,379
Butylalkohol (Iso) $C_4H_{10}O'$	0,8074	36,00	36,11	21,90	21,96	1,393	1,394
Amylalkohol $C_5H_{12}O$ . .	0,8135	43,60	43,89	26,46	26,61	1,403	1,406
Ameisensäure $CH_2O''O'$.	1,2211	13,60	13,91	8,48	8,52	1,361	1,369
Essigsäure $C_2H_4O''O'$ . .	1,0514	21,20	21,11	13,04	12,93	1,371	1,370
Propionsäure $C_3H_6O''O'$.	0,9963	28,80	28,57	17,60	17,42	1,388	1,385
Capronsäure $C_6H_{12}O''O'$.	0,9252	51,60	51,61	31,28	31,22	1,412	1,412
Aethylenalkohol $C_2H_6O_2'$.	1,1092	23,80	23,77	14,36	14,33	1,426	1,425
Glycerin $C_3H_8O_3'$	1,2615	34,40	34,32	20,50	20,41	1,472	1,471
Milchsäure $C_3H_4O''O_2'$ . .	1,2427	31,80	31,81	19,18	19,09	1,439	1,439
Aceton C_3H_6O''	0,7931	25,80	26,12	16,02	16,05	1,353	1,357

Die Zahlen für M_α sind noch mit dem ersten Mittelwerthe für Sauerstoff (§. 16) berechnet, trotzdem ist die Uebereinstimmung im Allgemeinen recht befriedigend.

Nach allem bis jetzt Besprochenen bedarf es wohl kaum noch der Bemerkung, dass bei den, nur aus einer immerhin begrenzten Zahl von Beobachtungen abgeleiteten Atomrefractionen von einer absoluten Constanz keine Rede sein kann. Die Höhe dieser Werthe wird sich, wenn auch voraussichtlich nur unbedeutend, ändern, je mehr Messungen zu ihrer Berechnung benutzt werden. Bei diesem rein empirischen Charakter der Atomrefractionswerthe erscheint es demnach unzutreffend, dieselben, wie es gerade in letzter Zeit häufig geschieht, als „theoretische" und eine mittelst derselben berechnete Molecularrefraction als „theoretische Molecularrefraction" zu bezeichnen.

---

[1]) Landolt, Pogg. Ann. **123**, 627, 1864; Lieb. Ann. **213**, 107, 1882.

Stickstoffhaltige Substanzen.

29. Die ersten Arbeiten auf dem Gebiet der stickstoffhaltigen Körper rühren von Gladstone[1]) her. Die Atomrefraction des Stickstoffs ergab sich hiernach wesentlich verschieden je nach der Körperclasse, aus der dieselbe abgeleitet war; die Metallcyanide, Cyan, die organischen Nitrile lieferten $r_A = 4{,}1$, die organischen Basen und Amide $r_A = 5{,}1$. Ferner sind dann neben Untersuchungen von Löwenherz[2]) über organische Nitrite und Nitrate noch Messungen von Trapesonzjanz[3]), Kanonnikoff[4]), Eykman[5]), Konowaloff[6]), Perkin[7]) u. A. an stickstoffhaltigen Substanzen zu verzeichnen. Eine systematische Untersuchung über die Brechungsverhältnisse der Stickstoffverbindungen wurde jedoch erst in neuerer Zeit von Brühl[8]), unter theilweiser Heranziehung früherer Beobachtungen Anderer, in grösserem Umfange durchgeführt; im Folgenden sollen daher in der Hauptsache die von diesem Forscher erhaltenen Resultate wiedergegeben werden.

Isomere Stickstoffkörper. 30. Die Refraction der Stickstoffsubstanzen zeigt im Allgemeinen bei weitem zahlreichere und stärkere Anomalien, als es bei den nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Körpern der Fall ist. Das Studium zahlreicher Isomeriefälle (Brühl untersuchte 59 Substanzen, welche 23 verschiedene Isomerengruppen repräsentirten), diente auch hier wieder als bewährtes Mittel, die optische Wirkung der Constitutionsverschiedenheiten in grossen Zügen festzustellen. Es ergab sich in Kürze Folgendes.

Sättigungsisomere Stickstoffverbindungen besitzen, ganz analog den bei Kohlenstoffkörpern gemachten Erfahrungen, niemals auch nur annähernd gleiches Refractions- und Dispersionsvermögen.

Es zeigen z. B. Nitroverbindungen kleineres Brechungs- und Zerstreuungsvermögen als die isomeren Nitrite:

		$\mathfrak{M}_\alpha$		$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Nitropropan	$C_3H_7O_2N$ . . .	21,30		0,62
Propylnitrit		22,10	(Löwenherz)	—
Nitroisopentan	$C_5H_{11}O_2N$ . .	30,57		0,86
Isoamylnitrit		31,44		0,93

Pyridine und Pyrazine kleineres Brechungs- und Dispersionsvermögen als die denselben isomeren aromatischen Amine und aromatischen Hydrazine:

Anilin	C_6HN_7 . . .	30,27	1,74
β-Methylpyridin		28,66	1,25
Phenylhydrazin	$C_6H_8N_2$	33,71	1,90
2-, 5-Dimethylpyrazin		31,93	1,58

---

[1]) Gladstone, Royal Institut. Gr. Brit. 24. apr. 1868. Proceed. Roy. Soc. **1881**, 330. Journ. chem. soc. **45**, 257, 1884; **59**, 298, 1891. — [2]) Löwenherz, Ber. d. chem. Ges. **23**, 12, 2180, 1890; Zeitschr. phys. Chem. **6**, 552, 1890. — [3]) Trapesonzjanz, Ber. d. chem. Ges. **26**, 1428, 1893. — [4]) Kanonnikoff, Ber. d. chem. Ges. **17**, Ref. 157, 1884. — [5]) Eykman, Ber. d. chem. Ges. **25**, 3069, 1892. — [6]) Konowaloff, Journ. russ. phys. chem. Ges. **27**, 411, Bull. soc. chim. **16**, 660, 1896. — [7]) Perkin, Journ. chem. soc. **69**, 1152, 1896. — [8]) Brühl, Lieb. Ann. **200**, 139; **203**, 1, 1880; **235**, 1, 1886; Ber. d. chem. Ges. **26**, 806, 2508, 1893; Journ. f. pr. Chem. [2] **50**, 128, 174, 1894; Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 193, 497, 512, 1895; Ber. d. chem. Ges. **28**, 2388 bis 2406, 1895.

Eine dreifache Stickstoffkohlenstoffbindung, Nitrilbindung (—C≡N), ist in Bezug auf Refractions- und Dispersionsvermögen weder zwei doppelten Stickstoffkohlenstoffbindungen, Carbimbindungen (=C=N), noch zwei Aethylenbindungen gleichwerthig.

Gesättigte, also nur einfache Bindungen enthaltende, heterocyklische Stickstoffkörper (Piperidine), zeigen kleineres Refractions- und Dispersionsvermögen als die ihnen isomeren olefinischen Körper. Analog den Beobachtungen an stickstofffreien, heterocyklischen und homocyklischen Kohlenstoffverbindungen tritt also hier lediglich der Einfluss der Kohlenstoffdoppelbindung zu Tage; die Ringbindung als solche ist für die Brechung unwesentlich. (Vgl. §. 22.)

Stellungsisomere Körper haben bei Kohlenstoffverbindungen, wie wir früher sahen, durchschnittlich gleiche oder fast gleiche Refraction; bei Stickstoffverbindungen trifft dies bereits nicht mehr zu. Man kann bei diesen zwei Gruppen von einander sondern; solche Isomeren, die annährend identisches Brechungs- und Dispersionsvermögen besitzen (isospectrische Körper) und solche, die unter einander in dieser Beziehung abweichen (heterospectrische Körper).

Isospectrisch sind Ketoxime, Aldoxime und Aldoximsauerstoffäther; ferner die „zweigisomeren" Amine, bei welchen die Isomerie lediglich in einer verschiedenen Gruppirung der Atome innerhalb der abgezweigten Radicale besteht (z. B. Butyl- und Isobutylamin, Diäthylamin und Methylpropylamin), ortsisomere Toluidine und Xylidine [1]).

Heterospectrisch sind „kernisomere" Amine und Nitrile, bei denen der Stickstoff in einem Falle mittelbar, im andern Falle unmittelbar mit dem aromatischen Kern verbunden ist (z. B. Benzylamin und Toluidin: $C_6H_5 . CH_2 . NH_2$ und $C_6H_4{}^{CH_3}_{NH_2}$; Isochinolin und Chinolin: $C_6H_4 . C_3H_3 \geqslant N$ und $C_6H_4 < {}^{C_3H_3}_{N \mathbin{/\!\!/}}$). Und zwar zeigt jedesmal derjenige Körper, bei welchem die Amin- oder Cyangruppe direct dem Benzolreste anhängt, höhere Werthe für das Refractions- und Dispersionsvermögen, als sein Isomeres, bei welchem die Verkettung durch Vermittelung einer oder mehrerer Methangruppen, also indirect, erfolgt ist.

		$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
{ Benzylcyanid	$C_6H_5 . CH_2 . CN$	34,94	1,44
{ o-Tolunitril	$C_6H_4{}^{CH_3}_{CN}$	36,06	1,73
ac-Tetrahydro-β-Naphtylamin	$C_6H_4 < {}^{CH_2 . CH_2}_{CH_2 . CH . NH_2}$	45,88	1,88
ar- „ -α- „	$NH_2 . C_6H_3 < {}^{CH_2 . CH_2}_{CH_2 . CH_2}$	46,66	2,20

Ebenso sind heterospectrisch „stammisomere" Amine, d. h. solche, in denen die Anzahl der bei dem Stickstoff verbliebenen Stammwasser-

[1]) Perkin (Journ. chem. Soc. 69, 1152, 1896) fand bei aromatischen Aminen, (o- und p-Toluidin) dies bestätigt, bei den Naphtylaminen hingegen zeigte sich eine grössere Wirkung der gegenseitigen Stellung der Substituenten:

	t	M Linie A	Diff.	$M\alpha$	Diff.
β-Naphtylamin	98⁰	85,054		86,670	
α- „	98⁰	84,018	1,036	85,469	1,201

stoffatome eine verschiedene ist (z. B. $C_3H_7.NH_2$; $(CH_3)(C_2H_5)NH$; $(CH_3)_3N$).

Weitere Beispiele und nähere Erläuterungen werden sich aus dem Folgenden ergeben.

Atomrefraction des Stickstoffs. 31. Aus den Resultaten der Untersuchung isomerer Körper folgt von vornherein, dass von einer durchgängigen Constanz des Refractionsäquivalents des Stickstoffs nicht die Rede sein kann. Dennoch ist es Brühl gelungen, wenigstens bei einigen Gruppen stickstoffhaltiger Verbindungen leidliche Mittelwerthe der Atomrefraction festzustellen; die Refractionsunterschiede zwischen diesen einzelnen Körpergruppen stehen in engem, wohl ursächlichem Zusammenhang mit der Verschiedenheit in der Bindungsart des Stickstoffatoms.

Stickstoff in einfacher Bindung. Amine. 32. Für die Atomrefraction und -Dispersion des Stickstoffs in den verschiedenen Classen der Amine wurden folgende Zahlen festgestellt:[1])

Alkylamine.

	Symbol	Typisches Beispiel	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$	Anzahl der untersuchten Substanzen
Primäre . . .	$H_2N{-}C{-}$	Propylamin	2,311 2,16—2,45	2,446 2,35—2,61	0,074 0,06—0,08	9
Secundäre . .	$HN(-C-)_2$	Dipropylamin	2,604 2,40—2,83	2,649 2,40—2,92	0,135 0,11—0,17	10
Tertiäre . . .	$N(-C-)_3$	Tripropylamin	2,924 2,71—3,09	2,996 2,88—3,11	0,191 0,16—0,22	7

Phenylamine.

	Symbol	Typisches Beispiel	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$	Anzahl der untersuchten Substanzen
Primäre . . .	$H_2N{-}Bz$	Anilin	3,016 2,85—3,16	3,213 3,08—3,34	0,624 0,56—0,67	8
Phenylalkylamine . .	$HN<^{Bz}_{C-}$	Methylanilin	3,408 3,31—3,47	3,590 3,52—3,72	0,815 0,73—0,90	4
Phenyldialkylamine . .	$N^{Bz}_{(-C-)_2}$	Dimethylanilin	4,105 3,19—4,41	4,363 3,39—4,63	1,105 0,55—1,20	5
Polyphenylalkylamine	$N^{Bz_2}_{-C-}$	Methyldiphenylamin	4,52	4,89	—	1

Phenylmethanamine (Alphenylamine).

Symbol	Typisches Beispiel	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$	Anzahl der untersuchten Substanzen
$H_2N{-}C_n{-}Bz$	Benzylamin	2,255 2,13—2,38	2,350 2,29—2,41	0,26 0,19—0,33	2
$HN(-C_n-Bz)_2$	Dibenzylamin	2,285 2,25—2,32	2,390 2,39	0,40 0,34—0,46	2

Aus der Tabelle ergiebt sich unmittelbar Folgendes. Die spectrometrischen Constanten des Stickstoffs in den Aminen wechseln mit den Gruppen der Amine. Im Allgemeinen sind sie um so höher, je grösser die Anzahl der mit dem Stickstoffatom *unmittelbar* verbundenen Kohlenstoffatome ist; dies Ansteigen zeigt sich in gleicher Weise in der aliphatischen wie in der aromatischen Abtheilung. Wenig von Einfluss ist die

[1]) Brühl, Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 497, 1895; Ber. d. chem. Ges. 28, 2393, 1895.

absolute Zahl der im Molecül der Verbindungen vorhandenen Kohlenstoffatome.

Eine bedeutende Erhöhung der Constanten tritt ferner ein, wie aus den Zahlen für die zweite Gruppe, die Phenylamine, hervorgeht, wenn ein Theil des mit dem Stickstoff verbundenen Kohlenstoffs dem ungesättigten Benzolrest angehört und dieser Rest unmittelbar dem Stickstoff angelagert ist. Dieses Increment verschwindet jedoch, falls diese Verbindung durch Zwischenlagerung eines gesättigten Kohlenstoffatoms, durch einen oder mehrere Methanreste, vermittelt wird (Alphenylamine); es macht alsdann sogar einer kleinen Verminderung der betreffenden Werthe Platz[1]).

Ersetzt man andrerseits den Ammoniakwasserstoff neben Kohlenstoff durch andere Elemente, z. B. Halogene, so steigen die Constanten der Alkylamine und nähern sich den Werthen der Phenylamine. Als Mittel seiner Messungen an drei Dichloraminen fand Brühl:

	$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_{Na}$	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
$-C-N-Cl_2$	3,53	3,68	0,24

Die Constanz der Werthe in den einzelnen Gruppen der Amine erscheint recht gut in den primären Aminen, sowohl den aliphatischen, wie den aromatischen; bei weiterer Substitution des Ammoniakwasserstoffs durch Kohlenstoff zeigen die den Mittelzahlen beigefügten Maxima und Minima vielfach ein Ineinanderübergreifen der einzelnen Gruppen. Die hier unverkennbar mitspielenden constitutiven Einflüsse werden sich schwer fassen lassen.

Die spectrometrischen Constanten des Stickstoffs erleiden endlich bei den vorliegenden Körpern keine Aenderung, wenn im Molekül eine Ringschliessung eintritt[2]). Dies ergiebt sich u. a. aus dem Vergleich folgender beiden Isomeren der Formel $C_7H_{15}N$.

		$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
β-Aethylpiperidin	$CH_2<{CH_2 \text{———} CH_2 \atop CH.C_2H_5-CH_2}>NH$	35,50	35,67	0,94
ν-Dimethylpiperylamin (Dimethylpiperidin) . .	$(CH_3)_2.N.(CH_2)_3.CH=CH_2$	37,65	37,86	1,20

Molecularrefraction und -Dispersion der ersten Verbindung stimmen, trotz der vorhandenen Ringschliessung, vollständig mit der aus der empirischen Formel und den bekannten Mittelwerthen berechneten überein (Rechnung $M_{Na} = 35{,}72$); sprengt man jedoch den Piperidinring, etwa durch Erhitzen eines Alkylpiperidiniumhydroxyds, so zeigt sich in dem gebildeten sogenannten „Dimethylpiperidin" sofort die entstandene Doppelbindung durch die entsprechende Erhöhung beider Constanten. Die spectrometrische Untersuchung kann hiernach unter Umständen darüber Aufschluss geben, ob noch ein stickstoffhaltiger Ring vorliegt oder ob derselbe in eine stickstoffhaltige offene Kette übergegangen ist.

---

[1]) Diese Verhältnisse werden bestätigt durch Messungen von Konowaloff (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 27, 412; Bull. soc. chim. 16, 660, 1896). Bei höheren Aminen der Fettreihe (Heptylamin, Octylamin, Diisoamylamin) fand er $\mathfrak{r}_D = 2{,}606$, bei einer Anzahl Alphenylamine $\mathfrak{r}_D = 2{,}501$. Die Zahlen selbst liegen unbedeutend höher als die Brühl'schen Mittelwerthe. — [2]) Vgl. auch Eykman, Ber. d. chem. Ges. 25, 3069, 1892.

Andere Körper mit einfach gebundenem Stickstoff. 33. Aus Messungen von Biot und Arago, Dulong, Mascart, Lorenz am Ammoniakgas, aus eigenen Messungen am Hydroxylamin und alkylirten Hydroxylaminen leitete Brühl[1]) für die Atomrefraction und Dispersion des Stickstoffs in diesen Substanzen folgende Zahlen ab:

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Im Ammoniakgas . . .	H_3N	2,321	2,497	0,072
„ Hydroxylamin . . .	$H_2N{-O-}$	2,349	2,510	0,067
„ β-Methylhydroxylamin	$HN\overset{-C-}{-O-}$	2,325	2,479	0,076

Man ersieht, dass diese Werthe mit den oben für Stickstoff in primären aliphatischen Aminen gegebenen

$H_2N{-C-}$	2,311	2,446	0,074

vollständig zusammenfallen. Die Refractionsconstanten des Stickstoffs im Ammoniakgas bleiben demnach erhalten, wenn im Molecül des letzteren der Wasserstoff, sei es durch einfach gebundenen Sauerstoff, sei es durch einfach gebundenen Kohlenstoff, bis zu einem gewissen Theil ersetzt wird.

Stickstoff in mehrfacher Bindung. Nitrile, dreifache Bindung. 34. Eine grössere Zahl Cyanverbindungen der fetten und aromatischen Reihe lieferten Brühl[2]) folgende Werthe:

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Cyanwasserstoffgas[3]) . .	CHN	—	3,08	—
Acetonitril	C_2H_3N	3,01	2,95	0,08
Propionitril	C_3H_5N	3,08	3,00	0,07
Capronitril	$C_6H_{11}N$	3,24	3,12	0,06
Milchsäurenitril	$C_3H_5O'N$	3,38	3,29	0,09
Cyanessigsaures Aethyl .	$C_5H_7O{<}O''N$	3,14	2,96	0,09
Campholennitril	$C_{10}H_{15}\,{\models}\,N$	3,15	2,93	0,10
Methylencyanid	$C_3H_2N_2$	3,19	3,07	0,09
Aethylencyanid	$C_4H_4N_2$	3,22	3,10	0,09
Mittel für	$N{\equiv}C{-}C$	3,176	3,056	0,084
Benzonitril	$C_7H_5\,{\models_3}\,N$	3,74	3,71	0,42
o-Tolunitril	$C_8H_7\,{\models_3}\,N$	3,91	3,87	0,48
Mittel für	$N{\equiv}C{-}Bz$	3,825	3,790	0,450
Benzylcyanid	$C_8H_7\,{\models_3}\,N$	2,79	2,70	0,19

Man ersieht hieraus, dass der Stickstoff in aliphatischen Nitrilen die gleiche Atomrefraction aufweist, wie der in den tertiären Aminen an drei verschiedene Kohlenstoffatome geknüpfte (r_D für $N^{(-C-)3} = 3{,}0$); die Dispersion allerdings ist im letzteren Falle mehr als doppelt so gross. — Gerade wie bei den Aminen, zeigen auch hier die aromatischen Cyanide, bei denen die Cyangruppe in directer Verbindung mit dem Benzolrest steht, für Refraction und Dispersion des Stickstoffatoms bedeutend höhere Werthe als die Alkylcyanide; dieser Werth sinkt wiederum, noch unter die Zahlen der Alkylcyanide, wenigstens für die Refraction, wenn, wie im

---

[1]) Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 25, 1891; Ber. d. chem. Ges. **26**, 2519, 1893. — [2]) Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 512, 1895; Ber. d. chem. Ges. **28**, 2400, 1895. — [3]) Ueber die Refraction des Dicyangases im Vergleich zum Cyanwasserstoffgas und die daraus auf die Constitution beider Körper zu ziehenden Schlüsse siehe Brühl, Ber. d. chem. Ges. **28**, 2401, 1895.

Benzylcyanid, sich zwischen den aromatischen ungesättigten Rest ein gesättigter Methanrest einschiebt.

Einige Doppelcyanide

Dipropylcyanamid . . .	$C_7H_{14}N_2$	2,85	2,73	0,00
Diisoamylcyanamid . . .	$C_{11}H_{22}N_2$	3,14	2,97	0,01
	M für $N{\equiv}C{-}N$	2,995	2,850	0,00

lieferten den Alkylcyaniden nahestehende Zahlen.

Oxime. Zweifach gebundener Stickstoff. 35. In den Oximen, den Producten der Einwirkung des Hydroxylamins auf Aldehyde und Ketone, findet sich die Gruppe —C=NOH, die also doppelt an ein Kohlenstoffatom gebundenen Stickstoff enthält. Die Atomrefraction und -Dispersion des letzteren in dieser Bindungsform (Carbimstickstoff) wurde von Brühl[1]) an einer Reihe von Aldoximen und Ketoximen ermittelt.

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Acetaldoxim	C_2H_5ON	3,82	3,86	0,22
Propionaldoxim	C_3H_7ON	3,91	3,89	—
Isobutyraldoxim	C_4H_9ON	3,97	4,00	0,27
Isovaleraldoxim	$C_5H_{11}ON$	4,00	4,03	0,25
Methyläthylketoxim . .	C_4H_9ON	3,91	3,94	—
Diäthylketoxim	$C_5H_{11}ON$	3,82	3,84	0,24
Methylpropylketoxim . .	$C_5H_{11}ON$	3,93	3,93	—
Methylbutylketoxim . .	$C_6H_{13}ON$	3,97	3,98	—
Dipropylketoxim	$C_7H_{15}ON$	3,91	3,91	0,27
Methylisoamylketoxim .	$C_7H_{15}ON$	3,79	3,81	—
Methylhexylketoxim . .	$C_8H_{17}ON$	4,10	4,10	0,26
	Mittel für $O{-}N{=}C$	3,921	3,935	0,251

Die Atomrefraction des Stickstoffs ist, wie bereits die Untersuchungen über die Isomerie (§ 30) ergaben, in Aldoximen und Ketoximen gleich; ebensowenig ändert sich dieselbe durch Eintritt eines Alkylrestes für den Hydroxylwasserstoff der Oximgruppe. Die Zahlen für

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Oenanthoximmethyläther	$C_8H_{17}ON$	4,13	4,11	0,30

sind fast absolut gleich mit denen des isomeren oben angeführten Methylhexylketoxims.

Im Allgemeinen ergiebt die Tabelle die sehr bemerkenswerthe Thatsache, dass, ganz entsprechend der Kohlenstoffdoppelbindung, auch die Stickstoffdoppelbindung Refraction und insbesondere Dispersion ganz bedeutend erhöht; andererseits ist, während das Increment der Acetylenbindung das der Aethylenbindung übertrifft, die optische Wirkung der Nitrilbindung geringer als die der Oximbindung.

Geht man von aliphatischen zu aromatischen Oximen über, so wachsen, analog den Beobachtungen bei Aminen und Nitrilen, die spectrometrischen Constanten[1]).

[1]) Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 512, 1895; Ber. d. chem. Ges. **28**, 2399, 1895. In allerletzter Zeit, nach Abschluss dieser Zusammenstellung, ist von Brühl (Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 373, 1897) noch umfangreiches Beobachtungsmaterial für Stickstoffverbindungen beigebracht worden, auf welches hier nur hingedeutet werden kann, besonders da die vom Autor zu ziehenden Schlussfolgerungen noch ausstehen.

		r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$	Beobachter
α-Benzaldoxim	$C_7H_7O\overline{|_3}N$	4,68	4,81	0,93	Brühl
" "	"	5,06	5,24	—	Trapesonzjanz
Benzaldoximäthyläther .	$C_9H_{11}O\overline{|_3}N$	5,86	6,02	1,26	Brühl
Methylphenylketoximäthyläther	$C_{10}H_{13}O\overline{|_3}N$	4,66	4,99	—	Trapesonzjanz
Mesityloxim	$C_6H_{11}O\overline{|}N$	4,80	4,90	0,65	Brühl
Campheroximmethyläther	$C_{11}H_{19}ON$	4,85	4,59	0,35	"
Campheroximäthyläther .	$C_{12}H_{21}ON$	4,95	4,67	0,37	"

Zusammenstellung. 36. Für die Atomrefraction und -dispersion des Stickstoffs in seinen verschiedenen Bindungsformen in *aliphatischen Körpern* erhalten wir hiernach folgende Zusammenstellung:

			r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
Oximstickstoff (Carbim-)	. . . . . .	$-O-N=C$	3,92	3,94	0,251
Hydroxylaminstickstoff	. . . .	H_2N-O-	2,33	2,50	0,072
Aminstickstoff	(primäre Amine)	H_2N-C-	2,31	2,45	0,074
"	(secundäre ")	$HN(-C-)_2$	2,60	2,65	0,135
"	(tertiäre ")	$N(-C-)_3$	2,92	3,00	0,191
Nitrilstickstoff	. . . .	$N\equiv C$	3,18	3,06	0,084

Refraction stickstoffhaltiger Gruppen. NO_2-Gruppe. 37. Ueber die spectrometrischen Constanten der Nitrogruppe liegt neben Messungen von Gladstone[1]), Brühl, Löwenherz[2]) eine neuere ausgedehnte Arbeit von Konowaloff[3]) vor, die sich erstreckt auf Nitroparaffine, phenylirte Nitroparaffine, Bromnitroparaffine und Nitroderivate der Cyklohexane (Naphtene).

Bei Nitroparaffinen fand derselbe eine recht gute Constanz des Gruppenwerthes.

	t	n_D^t	$\mathfrak{M}_D$	r_D für NO_2
Nitrohexan	24⁰	1,41624	35,28	6,611
" heptan	22⁰	1,42420	39,86	6,588
" octan	25⁰	1,42743	44,58	6,803
" diisobutyl	20⁰	1,43156	44,78	6,909
" " amyl	20⁰	1,43570	53,74	6,662
Das Mittel $r_D^{NO_2}$				= 6,710

stimmt ebenfalls gut überein mit den früheren Beobachtungen (6,74 aus Nitromethan, -äthan, -propan, -isopentan [Brühl], 6,76 aus Nitromethan, -äthan [Löwenherz]).

Die phenylirten Nitroparaffine liefern, während im Allgemeinen die Gruppenrefraction in aromatischen Substanzen steigt (Brühl fand aus Nitrobenzol $r_D = 7{,}31$, aus Orthonitrotoluol 7,41), gleiche Werthe wie die aliphatischen Substanzen. Beispielsweise seien die grössten Abweichungen vom Mittelwerthe ($r_D = 6{,}652$ für 8 Substanzen) hier angeführt.

		$r_D^{NO_2}$
Phenyldimethylnitromethan	$C_6H_5.C{NO_2 \atop (CH_3)_2}$	6,373
Diphenylnitromethan . . .	$(C_6H_5)_2.CHNO_2$	6,481
α-Phenylnitropropan	$C_6H_5.CHNO_2.CH_2.CH_3$	6,709
α- " nitroäthan	$C_6H_5.CHNO_2.CH_3$	6,825

[1]) Gladstone, Journ. chem. soc. 1884, 257. — [2]) Löwenherz, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 552, 1890. — [3]) Konowaloff, Journ. russ. physik. chem. Ges. 27, 412; Bullet. soc. chim. 16, 660, 1896.

Auch in diesem Falle bestätigen sich demnach die oben des Oefteren angezogenen Beobachtungen Brühl's über den schwächenden Einfluss der zwischen Stickstoff und aromatischen Rest eingeschobenen Methangruppen.

In den Nitroderivaten der Cyklohexane variirte der Werth für NO_2 bei 10 Körpern, aufsteigend vom Nitrohexamethylen $C_6H_{11}NO_2$ bis zum Nitrodecanaphten $C_{10}H_{19}NO_2$ von 6,5 — 7,1, im Mittel 6,84; ob diese etwas höhere Refraction einem Einfluss der Ringbildung zuzuschreiben ist oder etwaiger Verunreinigung mit kleinen Mengen ungesättigter Körper, ist vorläufig nicht zu entscheiden. Bromnitroderivate endlich ergaben einen kleineren Werth für NO_2, sowohl in der fetten Reihe ($\mathfrak{r}_D = 6,348$) wie bei den Naphtenen ($\mathfrak{r}_D = 6,223$).

NO_3-Gruppe. 38. Für einige organische Nitrate der Fettreihe liegen Messungen von Löwenherz[1]) vor, die zur Ableitung des Gruppenaequivalents benutzt werden können.

		$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{r}_D^{NO_3}$	
Aethylnitrat	$C_2H_5NO_3$	19,241	8,802	
Propylnitrat	$C_3H_7NO_3$	23,865	8,732	*M* 8,702
Isobutylnitrat	$C_4H_9NO_3$	28,537	8,710	
Amylnitrat	$C_5H_{11}NO_3$	33,085	8,564	

Wollte man etwa aus diesen Zahlen oder denen des vorhergehenden Paragraphen die Atomrefraction des Stickstoffes berechnen, so wäre die nicht direct zu entscheidende Vorfrage zu lösen, welche Atomrefraction man dem Sauerstoff, bezw. welche Constitution $-N\langle{O \atop O}$ (mit O—O-Bindung) oder $-N{=O \atop =O}$ man der Nitrogruppe zusprechen will. Bei den Aminen, Nitriten, Oximen konnten derartige Schwierigkeiten als nicht vorhanden angesehen werden.

Verbindungen anderer Elemente.

Atomrefraction des Schwefels. 39. Ueber die Brechungsverhältnisse flüssiger, schwefelhaltiger Substanzen sind verhältnissmässig nicht sehr zahlreiche Versuche angestellt worden. Neben vereinzelten Messungen von Haagen[2]), Gladstone[3]), Knops[4]) finden wir durch E. Wiedemann[5]), ausgeführte Beobachtungen an einer Reihe geschwefelter Kohlensäureester und Untersuchungen an einer Zahl verschiedenartiger Schwefelderivate von Nasini[6]), Nasini und Scala[7]), Costa[8]). Endlich haben Nasini und Costa[9]) in einer eigenen Schrift unter gleichzeitiger Beibringung von

---

[1]) Löwenherz, Ber. d. chem. Ges. **23**, 2180, 1890. — [2]) Haagen, Pogg. Ann. **131**, 117, 1867. — [3]) Gladstone, Journ. chem. Soc. **8**, 147, 1870. — [4]) Knops, Inaugur.-Diss. Bonn 1887. — [5]) Wiedemann, Journ. f. pr. Chem. (2) **6**, 433, 1872; Wiedem. Ann. **17**, 577, 1882. — [6]) Nasini, Ber. d. chem. Ges. **15**, 2878, 1882; Gaz. chim. **13**, 296, 1883. — [7]) Nasini und Scala, Atti Acc. Real. Linc. Rendic. 1886, 617. — [8]) Costa, Gaz. chim. **20**, 367, 1890. — [9]) Nasini und Costa, Sulle variazioni del potere rifrangente e dispersivo dello zolfo. Roma 1891.

neuen Beobachtungen, eine eingehende Zusammenfassung des bis dahin gefundenen Materials gegeben.

Im Allgemeinen hat sich feststellen lassen, dass bei Schwefelverbindungen die Constitutionsverschiedenheiten recht deutliche Wirkung auf die Molecularbrechung ausüben. Solche constitutive Einflüsse sind aber hier ziemlich mannigfaltig, denn neben der bei einem mehrwerthigen Elemente möglichen Aenderung in der Bindungsart desselben zeigt der Schwefel auch diejenige Erscheinung, welche man mit dem Namen der „wechselnden Valenz“ zu benennen pflegt. In allen solchen Fällen tritt zugleich eine Aenderung der Molecularbrechung auf, die in der Höhe der in üblicher Weise berechneten Refraction des Schwefelatoms ihren Ausdruck findet.

Zweiwerthiger Schwefel. Einfach gebunden. —*S*—.

		M_α	$\mathfrak{M}_\alpha$	r_α	$\mathfrak{r}_\alpha$	$P\frac{n_\gamma - n_\alpha}{d}$	Beobachter
1. Aethylsulfhydrat .	$C_2H_5.S.H$	31,60	19,00	13,80	7,80	1,167	Nasini
2. „ sulfid	$C_2H_5.S.C_2H_5$	47,28	28,32	14,28	8,00	1,680	„
3. Isobutylsulfhydrat	$C_4H_9.S.H$	46,93	28,14	13,93	7,82	1,653	„
4. „ amylsulfhydrat .	$C_5H_{11}.S.H$	54,60	32,72	14,00	7,84	1,849	„
5. „ „ sulfid . .	$C_5H_{11}.S.C_5H_{11}$	92,80	55,42	14,20	7,74	3,055	„
6. Allylsulfid	$C_3H_5.S.C_3H_5$	61,74	36,73	13,94	7,89	2,884	Nasini u. Scala
7. Thioessigsäure . .	$CH_3.CO.S.H$	32,37	19,29	13,77	7,83	—	Nasini u. Costa
8. Aethylthiokohlensäureäthylester	$OC\begin{cases}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{cases}$	58,40	34,90	14,20	8,18	2,006	E. Wiedemann
9. Dithiokohlensäureäthylester . .	$OC\begin{cases}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{cases}$	71,58	41,88	15,09	7,84	4,318	„
10. Methylsulfocyanat	$CN.S.CH_3$	31,75	18,87	14,39	7,30	1,212	Nasini u. Scala
11. Aethyl- „ „	$CN.S.C_2H_5$	39,94	23,76	14,41	8,12	—	„
		Mittel für —*S*— r_α		14,19	$\mathfrak{r}_\alpha$ 7,58		
12. Phenylsulfid . . .	$C_6H_5S.C_6H_5$	104,45	58,94	17,05	8,10	—	Gladstone
13. Benzylsulfid (in Benzol) . . .	$C_6H_7.S.C_7H_7$	118,72	67,42	16,12	7,46	—	Nasini u. Costa
14. Dioxythiobenzol (in Alkohol) . . .	$S\begin{cases}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{cases}$	112,27	65,16	19,27	11,16	—	„
15. Schwefeldichlorid .	SCl_2	35,72	20,55	16,12	8,51	—	Costa
16. Thiophen	C_4H_4S	41,37	24,16	11,37	6,52	2,220	Nasini u. Scala; Knops

Die Atomrefraction des Schwefels —*S*— ist für die Abkömmlinge der Fettreihe recht constant, besonders bei Anwendung der Lorenz'schen Formel; bei den aromatischen Körpern zeigt sich die bekannte Steigerung der Molecularrefraction. Chlorschwefel und Thiophen verhalten sich abweichend.

Eine Kohlenstoff- Schwefel-Doppelbindung erhöht, wie nachfolgende, Körper mit doppelt- und doppelt- und einfachgebundenem Schwefel enthaltende Tabelle darthut und worauf E. Wiedemann (a. a. O.) zuerst hingewiesen hat, die Atomrefraction des Schwefels; bei der einen untersuchten aromatischen Substanz tritt wieder eine besondere Steigerung zu Tage.

Zweiwerthiger Schwefel. Doppelt gebunden. $S{=}C{-}$.

		M_α	$\mathfrak{M}_\alpha$	r_α	$\mathfrak{r}_\alpha$	$P\frac{n_\beta - n_\alpha}{d}$	Beobachter
17. Schwefelkohlenstoff	CS_2	37,20	20,53	16,10	9,02	2,0581	Nasini
18. Sulfkohlensäureäthylester	$S.C{OC_2H_5 \atop OC_2H_5}$	59,37	35,38	15,77	9,42	—	E. Wiedemann
19. Aethylxanthogensäuremethylester	$SC{OC_2H_5 \atop SCH_3}$	65,67	38,15	16,23	9,16	2,6792	Nasini u. Scala
20. Aethylxanthogensäureäthylester	$SC{OC_2H_5 \atop SC_2H_5}$	71,96	42,13	15,55	8,87	4,3950	„
21. Propylxanthogensäuremethylester	$SC{OC_3H_7 \atop SCH_3}$	73,34	42,75	16,27	9,18	2,8050	„
22. Propylxanthogensäureäthylester	$SC{OC_3H_7 \atop SC_2H_5}$	81,39	47,56	16,49	9,31	2,9520	„
23. Trithiokohlensäureäthylester	$SC{SC_2H_5 \atop SC_2H_5}$	88,06	50,03	16,68	9,08	—	E. Wiedemann
24. Dioxysulfokohlensäureäthylester	S ⋮ $S.C.OC_2H_5$ / $S.C.OC_2H_5$ ⋮ S	118,28	67,09	17,42	9,66	5,9352	Nasini u. Scala
25. Dioxysulfokohlensäurepropylester	S ⋮ $S.COC_3H_7$ / $S.COC_3H_7$ ⋮ S	133,81	76,46	17,50	9,76	3,6990	„
26. Methylsenfoel	$SCN.CH_3$	35,54	20,77	16,63	9,07	1,2337	„
27. Aethylsenfoel	$SCN.C_2H_5$	44,26	25,98	17,75	9,72	1,4616	„
28. Allylsenfoel	$SCN.C_3H_5$	50,76	29,71	16,85	9,19	1,8612	„
29. Phenylsenfoel	$SCN.C_6H_5$	76,48	43,06	22,77	11,54	4,2525	„

Dieser Einfluss der Schwefeldoppelbindung lässt sich auch direct erweisen durch Vergleichung der Rhodanate mit den isomeren Senfoelen (Nr. 10, 11 und 26, 27), die letzteren besitzen höhere Molecularrefraction; andrerseits freilich stimmt wiederum der Dithiokohlensäureester (Nr. 9) mit dem Aethylxanthogensäureäthylester (Nr. 20) fast vollständig überein, während die einander ganz analog gebauten isomeren Ester Nr. 20 und 21 immerhin etwas von einander abweichen.

Eine Verknüpfung der Schwefelatome unter sich scheint gleichfalls eine gewisse Brechungssteigerung nach sich zu ziehen. Dieselbe ist jedoch unbedeutend; die Atomrefraction in diesen Verbindungen liegt jedenfalls der des einfach gebundenen Schwefels näher als dem für die Doppelbindung geltenden Werthe.

		M_α	$\mathfrak{M}_\alpha$	r_α	$\mathfrak{r}_\alpha$	$P\frac{n_\beta - n_\alpha}{d}$	Beobachter
Aethylbisulfid	$C_2H_5.S_2.C_2H_5$	61,83	36,33	14,41	8,00	1,596	Nasini
Aethyltetrasulfid	$C_2H_5.S_4.C_2H_5$	94,73	53,79	15,43	8,37	4,006	Nasini u. Costa
Schwefelchlorür	$Cl.S_2.Cl$	51,69	29,05	15,97	8,50	—	Haagen, Costa

Es bestätigt sich dies auch durch die Beobachtungen Hertlein's[1]) an den Polythionaten. Er fand bei letzteren, aufsteigend von $R_2S_2O_6$ bis $R_2S_5O_6$, für je ein neueintretendes Schwefelatom:

---

[1]) Hertlein, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 300, 1896.

	Kaliumsalze	Baryumsalze
$r_D^S =$	14,44 bis 15,53	14,30
$\mathfrak{r}_D^S =$	8,46 bis 9,02	8,36

also ziemlich übereinstimmend mit den oben für $-S_\alpha^-$ gefundenen Mittelzahlen.

Beim Uebergang des Schwefels in die vierwerthige Modification wächst endlich die Atomrefraction meistens wiederum nicht unbedeutend.

Vierwerthiger Schwefel. $>S<$

		Lösung in	M_α	$\mathfrak{M}_\alpha$	r_α	$\mathfrak{r}_\alpha$	Beobachter
Triäthylsulfinjodid . . .	$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}S\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}$	Wasser	92,74	54,85	18,34	10,38	Nasini u. Costa
		Alkohol	95,62	58,29	21,22	13,85	„
		Essigsäure	95,21	55,07	20,81	10,59	„
Triäthylsulfinchlorid . .	$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}S\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}$	Wasser	76,66	45,57	17,26	9,07	„
Triäthylsulfinhydroxyd .	$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}S\begin{matrix}C_2H_5\\OH\end{matrix}$	—	68,83	40,80	15,43	7,70	„
Trimethylsulfinjodid . .	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}S\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$	—	68,69	40,49	17,09	9,70	„
Dimethyltetinbromhydrat	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}S\begin{matrix}Br\\CH_2COOH\end{matrix}$	—	69,14	40,82	15,94	8,68	„

Die Zahlen tragen, an Lösungen gewonnen, eine gewisse Unsicherheit in sich (vgl. § 46), das Ansteigen des Brechungswerthes ist aber ganz unzweifelhaft.

Die Dispersion dieser Schwefelverbindungen, über welche obige Tabellen einige Anhaltspunkte bieten, zeigt sich, wie bei anderen Körpern (§ 27), auch hier als eine constitutiv sehr empfindliche Eigenschaft. Sie variirt selbst in ähnlich gebauten Substanzen sehr; allgemeine Beziehungen lassen sich kaum aufstellen.

Auf die sehr zahlreichen Untersuchungen an Sauerstoffverbindungen des Schwefels, also Säuren, Salzen, Estern u. s. w., welche von Gladstone[1]), Kanonnikoff[2]), Nasini[3]), Nasini und Costa[4]), Le Blanc[5]) und Anderen ausgeführt sind, möge hier nur verwiesen werden. Denn einerseits beziehen sich dieselben meist auf wässerige Lösungen, dann aber wird ihre Deutung wesentlich erschwert durch die Unsicherheit betreffs der Constitution der Säuren und die hieraus entspringenden Zweifel über die dem Sauerstoff zu zuertheilenden Refractionswerthe. Aber auch wenn man sich auf die Ermittelung von Gruppenwerthen wie SO_3, SO_2 u. s. w. beschränkt, stösst man auf grössere Schwankungen bei den einzelnen Substanzen; nur dies kann als feststehend angesehen werden, dass das Schwefelatom in seinen Sauerstoffverbindungen einen *bedeutend geringeren Refractionswerth* (r_α etwa 7—9, $\mathfrak{r}_\alpha$ etwa 3—6) besitzt, als sonst.

Atomrefraction des Selens. 40. Es liegen einige von Zoppellari[6]) ausgeführte Messungen an Selenkörpern vor.

---

[1]) Gladstone, Phil. Transact. **160**, I. 6, 1870; Journ. chem. soc. **8**, 147, 1870. — [2]) Kanonnikoff, Journ. f. pr. Chem. [2] **31**, 321, 1885. — [3]) Nasini, a. a. O. — [4]) Nasini und Costa, a. a. O. — [5]) Le Blanc, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 553, 1889. — [6]) Zoppellari, Atti Acc. Real. Linc. Rendic. [5] III. 2. sem. 330, 1894.

			M_α	$\mathfrak{M}_\alpha$	r_α	Se r_D	$\mathfrak{r}_\alpha$	$\mathfrak{r}_D$
Selendiäthyl	$Se(C_2H_5)_2$		52,70	31,25	19,70	19,56	10,93	10,94
Diselendiäthyl . . .	$Se_2(C_2H_5)_2$		75,91	43,78	21,45	21,57	11,73	11,82
Selenoxen[1])	$SeC_6H_8\|_2$		64,01	37,70	18,81	19,33	10,94	11,18
Selensäure	H_2SeO_4	in wässeriger Lösung	29,54	17,21	15,75	16,05	8,80	9,10
Selenige Säure . . .	H_2SeO_3	in wässeriger Lösung	26,78	15,71	15,79	16,02	8,92	9,16
Selencyankalium . .	CNSeK	in wässeriger Lösung	41,80	24,80	25,25	25,55	15,09	15,27

Soweit das beschränkte Material erkennen lässt, zeigt das Selen in gewisser Hinsicht optische Analogien mit dem Schwefel (Steigerung der Atomrefraction bei der Verknüpfung mehrerer Selenatome, niedrigere Refraction in den Sauerstoffverbindungen); diese Eigenthümlichkeiten sind jedoch, wohl der mehr metallischen Natur des Selens entsprechend, hier nicht so ausgeprägt.

Atomrefraction des Phosphors. 41. Stärker als beim Selen treten bei den Phosphorkörpern in den Brechungsverhältnissen Analogien mit dem Schwefel hervor. Nachstehende Zusammenstellung der von Zecchini[2]), dem wir die meisten einschlägigen Messungen verdanken, und Anderen gefundenen Daten möge dies darthun.

			M_D	$\mathfrak{M}_D$	P r_D	P $\mathfrak{r}_D$	Beobachter
1. Phosphorwasserstoff	PH_3	gasförmig .	17,65	11,77	13,75	8,63	Dulong[3])
		flüssig . .	17,65	10,95	13,75	7,81	Bleekrode[4])
2. Phosphortrichlorid	PCl_3	. . . .	45,04	26,31	14,89	8,32	Nasini u. Costa[5])
		$M\alpha$	44,30	—	14,93	—	Haagen[6])
3. Phosphorpentachlorid	PCl_5, in CS_2 gelöst		64,70	37,77	14,45	7,71	Zecchini[7])
			66,91	38,80	16,65	8,81	„
4. Phosphoroxychlorid	$POCl_3$		42,40	25,24	a) 8,92	4,97	„ a) für O″
					b) 9,60	5,74	„ b) für O′
5. Phosphorsulfochlorid	$PSCl_3$		58,10	33,48	13,95	7,49	Nasini u. Costa[5])
6. Phosphortribromid	PBr_3		66,03	36,50	20,01	9,72	Zecchini[7])
7. Phosphorjodür . .	P_2J_4, in CS_2 gelöst		74,3	38,16	24,12	9,92	„
8. Triäthylphosphin	$P(C_2H_5)_3$		67,55	40,24	17,24	9,47	„
9. Tetraäthylphosphoniumjodid . . .	$(C_2H_5)_4PJ$ (i. Wass. gelöst)		110,42	65,44	18,24	10,29	„
10. Phosphenylchlorür	$P(C_6H_5)Cl_2$ . . .		81,10	46,7	17,47	8,79	„
11. Triphenylphosphin	$P(C_6H_5)_3$		156,75	87,94	26,16	11,79	„
12. Aethoxyphosphorchlorid	$PCl_2 . C_2H_5O$ . . .		53,62	31,87	14,10	8,10	„
13. Triäthylphosphorigsäureester . . .	$P(C_2H_5O)_3$		63,34	38,30	5,08	2,97	„
14. Triäthylphosphorsäureester . . .	$PO(C_2H_5O)_3$ . . .		69,09	41,79	7,50	4,17	„
15. Phosphenylsäure .	$P . C_6H_5 . O(OH)_2$.		60,07	35,61	5,07	2,81	„

Von einer Constanz der Atomrefraction des Phosphors, selbst bei ähnlich constituirten Verbindungen kann wohl nicht die Rede sein. In den Halogenverbindungen steigt dieselbe in der Reihenfolge Chlorid, Bromid, Jodid. Aehnlich wie bei den Schwefelverbindungen wächst sie auch beim Uebergange des dreiwerthigen Phosphors in fünfwerthigen (Nr. 9). Ferner

[1]) Vergl. Paal, Ber. d. chem. Ges. **18**, 2255, 1885. — [2]) Zecchini, Atti Real. Acc. Linc. Rendic. [5] **1**, 2. sem. 433, 1892; [5] **2**, 1. sem. 31, 1893; [5] **2**, 2. sem. 193, 1893. — [3]) Dulong, Ann. chim. phys. [2] **31**, 154, 1826. — [4]) Bleekrode, Proceed. Roy. Soc. **37**, 339, 1884; Journ. d. phys. [2] **4**, 109, 1885. — [5]) Nasini und Costa, Pubblic. Institut. chim. Roma 1891. — [6]) Haagen, Pogg. Ann. **131**, 117, 1867. — [7]) Zecchini, a. a. O.

finden wir die bekannte Brechungssteigerung in den Phenylverbindungen und, ganz wie bei dem Schwefel, den bedeutenden Abfall der Atomrefraction in den Säurederivaten. Letzteres bestätigten, allerdings mit ziemlichen Schwankungen für die einzelnen Körper, zahlreiche von Zecchini an wässerigen Lösungen der Phosphorsäuren und ihrer Salze ausgeführte Messungen. So ergab sich z. B.:

	r_D^P	$\mathfrak{r}_D^P$
aus P_4O_6[1]), flüssig	9,71	5,33
„ H_3PO_3 Wasserlös.	5,94	2,77
„ H_3PO_4 „	4,08	1,46

Endlich zeigen die Zahlen der Tabelle bei näherer Durchsicht, dass, genau wie bei den Schwefelverbindungen, die Lorenz'sche Formel im Allgemeinen viel bessere Uebereinstimmung der einzelnen Refractionswerthe liefert, oder, wenn man so lieber will, dass der Gladstone'sche Ausdruck die constitutionellen, zwischen den einzelnen Verbindungen bestehenden Verschiedenheiten viel besser hervortreten lässt.

Atomrefractionen verschiedener Elemente. 42. Einige Messungen meist organischer Abkömmlinge verschiedener Metalloide und Metalle sollen an dieser Stelle noch angeführt sein.

Arsen.

		M_α	M_A	As r_α	As r_A	Beobacht.
Arsenchlorid . . .	$AsCl_3$ . . .	49,59	47,43	20,22	18,84	Haagen[2])

Antimon.

		M_α	$\mathfrak{M}_\alpha$	Sb r_α	Sb $\mathfrak{r}_\alpha$	
Triphenylstibin . .	$Sb(C_6H_5)_3$. (Benzollös.)	162,61	93,96	31,51	17,70	Ghira[3])
Triphenylstibinchlorid	$Sb(C_6H_5)_3Cl_2$ (Benzollös.)	180,0 bis 183,9	102,0 bis 104,5	29,25 bis 33,24	13,74 bis 16,18	"
Antimonchlorür .	$SbCl_3$ . . . (Benzollös.)	53,88	31,70	24,48	13,59	„
„ chlorid .	$SbCl_5$ . . .	74,61	—	25,61	—	Haagen[2])

Silicium.

		M_α	M_A	Si r_α	Si r_A	
Siliciumchlorid . .	$SiCl_4$ . . .	47,06	45,93	7,90	7,81	Haagen[2])

Bor.

		M_α	$\mathfrak{M}_\alpha$	B r_α	B r_D	B $\mathfrak{r}_\alpha$	B $\mathfrak{r}_D$	
Bortrichlorid . . .	BCl_3 . . .	34,62	20,86	5,23	—	2,80	—	Ghira[4])
Borbromid	BBr_3 . . .	51,03	29,69	5,13	—	2,84	—	„
Borsäuretriäthylester	$B(OC_2H_5)_3$.	63,00	38,41	5,10	5,04	3,19	3,24	„
Borsäuretriisobutylester	$B(OC_4H_9)_3$.	109,13	66,01	5,63	5,52	3,43	3,37	„
Borsäuretriisoamylester	$B(OC_5H_{11})_3$	131,90	79,50	5,60	5,49	3,24	3,12	„
Borsäuretriallylester	$B(OC_3H_3)_5$.	83,83	50,32	3,73	3,87	2,32	2,73	„

[1]) Vergl. Thorpe und Tutton, Journ. chem. Soc. 57, 545, 1890. — [2]) Haagen, Pogg. Ann. 131, 117, 1867. — [3]) Ghira, Atti Acc. R. Linc. Rend. [5] 3, 1. sem. 332, 1894. — [4]) Ghira, a. gl. O. [5] 2, 1. sem. 312, 1893.

Die Atomrefraction des Bors ist ziemlich constant,

Mittel $r_\alpha = 5{,}40$ $\mathfrak{r}_\alpha = 3{,}08$,

nur der Allylester macht eine Ausnahme. Allylverbindungen zeigen jedoch in den meisten Fällen eine etwas niedrige Molecularrefraction und diese Differenz fällt bei der üblichen Rechnungsmethode hier naturgemäss ganz auf den Werth für Bor.

Quecksilber.

			M_α	$\mathfrak{M}_\alpha$	Hg r_α	Hg $\mathfrak{r}_\alpha$	Beobachter:
Quecksilberdimethyl	$Hg(CH_3)_2$	. . . . . .	41,09	23,96	23,29	12,76	Ghira[1])
		M_A	40,54	Gladstone			
Quecksilberdiäthyl	$Hg(C_2H_5)_2$	. . . . . .	56,87	33,13	23,97	12,81	"
" diphenyl	$Hg(C_6H_5)_2$	(Benzollös.)	114,20	64,39	26,80	13,55	"
Mercuronitrat	$Hg(NO_3)$	(HNO_3-Lös.)	35,99	20,66	20,72	11,66	"
					r_A		
Mercurinitrat	$Hg(NO_3)_2$	(Wasserlös.)	—	—	20,8		Gladstone[2])
Mercurichlorid	$HgCl_2$	"	—	—	19,8		"

Zinn.

			M_α	$\mathfrak{M}_\alpha$	Sn r_α	Sn $\mathfrak{r}_\alpha$	
Zinntetramethyl	$Sn(CH_3)_4$	. . . . . .	71,32	41,73	35,72	19,33	Ghira[3])
Zinnteträthyl	$Sn(C_2H_5)_4$	. . . . . .	92,36	54,76	26,36	14,12	"
Zinnchlorür	$SnCl_2$	(Wasserlös.)	49,58	27,74	29,98	15,70	"
Zinnchlorid	$SnCl_4$	. . . . . .	59,05	—	19,89	—	Haagen[4])

Blei.

			M_α	$\mathfrak{M}_\alpha$	Pb r_α	Pb $\mathfrak{r}_\alpha$	
Bleiteträthyl	$Pb(C_2H_5)_4$	. . . . . .	99,75	58,51	33,75	17,87	Ghira[3])
Bleiacetat	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	(Wasserlös.)	63,24	36,89	23,04	12,89	"

Gladstone's Mittelwerth aus Salzen r_A 24,5 (siehe S. 646).

Im Allgemeinen geht aus dieser Zusammenstellung hervor, dass die Metalle (und auch Metalloide wie Sb) in organischen Verbindungen einen viel höheren Werth der Atomrefraction aufweisen als in den Halogeniden oder Salzen.

Anderweitige Berechnungsweisen.

43. Die im Vorhergehenden stets angewendete, von Landolt angegebene Berechnungsart der Atomrefractionen hat den streng additiven Character der Molecularrefractionen zur Voraussetzung, d. h. sie nimmt an, dass der Antheil, welchen ein Atom irgend eines Elementes an dem Brechungsvermögen eines Körpers besitzt, seiner vollen Höhe nach bestehen bleibt, wenn andere gleichnamige oder ungleichnamige Elemente

---

[1]) Ghira, Atti Acc. R. Linc. Rend. [5] 3, 1. sem. 297, 1894. — [2]) Gladstone, Philosoph. Trans. 16, I. 9, 1870. — [3]) Ghira, Atti Acc. R. Linc. Rend. [5] 3, 1. sem. 332, 1894. — [4]) Haagen, a. a. O.

in das Molecül des Körpers eintreten. Dass diese Voraussetzung im Allgemeinen nur angenähert zutreffen kann, ist selbstverständlich. Die Molecularrefraction einer Substanz, mag man dieselbe nun, nach Gladstone's Formel berechnet, als den Zeitverlust auffassen, welchen ein Lichtstrahl beim Durchstreichen einer Molecülschicht gewisser Dicke erleidet, oder, nach Lorenz-Lorentz's Formel als das wirkliche, von dem Molecül eingenommene Volumen, wird in jedem Falle nicht nur abhängig sein von der Natur und der Zahl der das Molecül zusammensetzenden Atome, sondern auch von der Art, in welcher die letzteren unter einander verbunden sind. Diesen Einfluss der Affinität oder Constitution berücksichtigt jedoch die Landolt'sche Berechnungsweise nicht besonders, sie schliesst denselben in die durch sie geschaffenen Constanten, die Atomrefractionen, ein für allemal ein. Ein solches Verfahren erscheint durchaus zulässig, so lange, wie dies bei Landolt's grundlegenden Untersuchungen geschah, nur Körperreihen zu Berechnung und Vergleich herangezogen wurden, deren Constitution eine ausserordentlich ähnliche war; trotzdem sind auch hierbei, wie wir oben des Oefteren sahen, gewisse geringfügige Abweichungen unverkennbar. Diese Schwierigkeiten häuften sich jedoch, als bei weiterem Vorschreiten auf dem Gebiete immer mehr Substanzen von grösseren Constitutionsunterschieden zur Untersuchung gelangten, und bei dem Bestreben an der Grundanschauung festzuhalten, waren in Folge dessen Wilkürlichkeiten in der Deutung der auftretenden Abnormitäten nicht zu umgehen.

Nimmt man, um ein Beispiel anzuführen, bei den Stickstoffverbindungen, bei welchen Constitutions- und also auch Refractionsunterschiede in reichstem Maasse auftreten, die Berechnung der Atomrefraction des Stickstoffs in der Weise vor, dass man das Brechungsvermögen sämmtlicher anderer im Molecül vorhandener Elemente als constant und gleich demjenigen in den gewöhnlichen Fettkörpern ansieht, so fällt nach Abzug dieses stickstofffreien Restes der ganze Einfluss etwaiger Constitutionseigenthümlichkeiten auf den Werth des restirenden Stickstoffatoms. Diese — etwa nach Lorenz's Formel berechnete, also das Atomvolumen des Stickstoffs darstellende — Zahl schwankt demgemäss je nach der Art der Stickstoffverbindung. Ein so gewonnener Werth kann nun immerhin als bequemer Ausdruck für die Grösse der bei verschiedenen Gruppen der Stickstoffkörper vorkommenden Refractionsunterschiede gelten, in Wirklichkeit wird jedoch an den betreffenden Volumenänderungen nicht nur das einzelne Stickstoffatom, sondern auch jedes andere der im Molecül vorhandenen Atome in mehr oder minder hohem Maasse betheiligt sein. Oder berechnet man aus einer Verbindung, welche lediglich an ein Kohlenstoffatom gebundenen Schwefel enthält, $S{=}C<$, durch Abziehen der gewöhnlichen Atomrefractionswerthe für C, H, u. s. w. die Atomrefraction des „doppeltgebundenen Schwefels“, so liegt gleichfalls auf der Hand, dass diese vereinfachende Annahme, die Erhöhung der Schwefelrefraction gegenüber der des einfach gebundenen Schwefels, $-S-C-$, allein der Doppelbindung des Schwefelatoms zuzuschreiben, nur fictiv sein kann. Nach den bei der Kohlenstoffdoppelbindung gemachten Erfahrungen muss vielmehr ein gewisser, allerdings bis jetzt nicht zu trennender Theil des Brechungszuwachses nothwendig der gleichzeitig veränderten Bindungsart des Kohlenstoffs zufallen.

Abgesehen von solchen mehr theoretischen bez. formalen Bedenken zeigten sich aber auch praktisch, trotz der Einführung von Hülfsconstanten und besonderen Werthen für die Atomrefractionen, je nach der Bindungsart, noch manche Differenzen zwischen beobachteter und berechneter Molecularbrechung. Es sind in Folge dessen vereinzelte Versuche gemacht worden, solche Schwierigkeiten durch ein anders gestaltetes Rechnungsverfahren möglichst zu beheben.

Vor Kurzem hat Eykman[1]) eine Berechnungsmethode der Molecularrefractionen angegeben, welche sich von der ursprünglichen Landolt'schen dadurch unterscheidet, dass sie bei der Zerlegung des Brechungsvermögens nicht bis auf die Einzelatome zurückgreift, sondern sich mit der Ermittelung von ganzen Atomgruppen eigenthümlichen Theilrefractionen begnügt. Setzt man voraus, dass die Einflüsse der Affinitätsunterschiede hauptsächlich in diesen für die verschiedenen organischen Körperreihen charakteristischen Atomgruppen thätig sind, so liegt die Annahme nahe, dass die Gruppenconstanten auch diese Wirkungen einschliessen und unter Umständen besser zum Ausdrucke gelangen lassen, als es die einfache Summation von Atomrefractionen, die vielleicht aus ganz anders constituirten Körperreihen abgeleitet sind, zu bewerkstelligen vermag.

Zur Ausführung der Rechnung betrachtet man die Kohlenstoffverbindungen als Ketten aneinandergefügter CH_2-Gruppen, welche durch Endgruppen und Specialgruppen wie CH_3, OH, $COOH$, C_6H_5, NH_2 u. s. w. ihre chemische Charakteristik erhalten. Die Aneinanderreihung der die Kette bildenden CH_2-Glieder darf wohl als stets in gleicher Weise vor sich gehend und demzufolge die Refraction dieser Gruppe als constant angesehen werden; in der That hat Eykman bei der Untersuchung zahlreicher Körper aus den verschiedensten homologen Reihen (Paraffine, Säuren, Alkohole, Ketone, Amine, Aldoxime, Phenylderivate u. s. w. der fetten Reihe), zum Theil bis zu sehr hohem Kohlenstoffgehalt ansteigend, eine aussergewöhnlich gute Uebereinstimmung der betreffenden Werthe gefunden.

Es ergab sich im Mittel nach Gladstone's Formel, aus 156 CH_2-Intervallen abgeleitet, für CH_2 [2])

$r_\alpha = 7{,}754$ (min. 7,74, max. 7,76)
$r_\beta = 7{,}889$ (min. 7,87, max. 7,90) Dispersion $r_\beta - r_\alpha = 0{,}1353$
$r_A = 7{,}590$ (min. 7,57, max. 7,60).

Bezeichnet man weiter die erwähnten Specialgruppen mit x und y, so liefert die Differenz der Molecularrefraction verschiedener, nach dem Schema $x—(CH_2)_n—x$ gebauter Körper und den entsprechenden Werthen für nCH_2, oder auch die Combination von Paraffinen $CH_3—(CH_2)_n—CH_3$ mit Körpern der Form $CH_3—(CH_2)_n—y$ die Gruppenäquivalente für x und y. So fand sich für:

---

[1]) Eykman, Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 157, 268, 1893. — [2]) Bei diesen Rechnungen wurden die Anfangsglieder der homologen Reihen ausgeschieden. Wie bereits früher von Landolt u. A. beobachtet, verhalten sich dieselben abnorm; sie zeigen meist kleinere, in einzelnen Fällen (Jodide, Aldoxime, phenylirte Kohlenwasserstoffe, Phenate), jedoch, wie Eykman fand, auch grössere Refractionswerthe des Incrementes CH_2, als die höheren Glieder. Die Berechnung hebt also erst bei demjenigen (meist zweiten bis dritten) Gliede der homologen Reihe an, bei welchem augenscheinlich „Normalisation“ eingetreten ist.

x	r_β	r_α	r_A	wahrscheinl. Fehler	Abgeleitet aus
$-CH_3$	8,965	8,81	8,615	± 0,02	Hexan
$-Br$	15,34	14,92	14,40	0,03	Trimethylendibromid
$-CN$	9,22	9,07	8,88	0,02	Aethylendicyanid
$-NH_2$	7,58	7,41	7,19	0,03	Pentamethylendiamin
$-COOH$	12,35	12,15	11,89	0,04	Sebacinsäure, Azelaïnsäure
$-COOC_2H_5$	27,77	27,33	26,78	0,06	Aethylsebacat
$-COOCH_3$	19,90	19,58	19,18	0,05	Methylsebacat.
y					aus Hexan und:
$-OH$	4,35	4,30	4,25	± 0,04	norm. Butylalkohol
$-C_6H_5$	45,20	43,62	41,69	0,07	Propylbenzol
$-COCH_3$	17,51	17,20	16,82	0,06	Methylhexylketon
$-CONH_2$	16,47	16,06	15,57	0,06	Heptylamid
$-CH=NOH$	17,71	17,25	16,69	0,06	Oenanthaldoxim
$-J$	25,59	24,56	23,32	0,15	Cetyljodid
$-OC_4H_5$	48,94	47,19	45,06	0,17	Cetylphenolat
$-OC_6H_4.OCH_3(1,2)$.	61,04	58,88	56,26	0,18	Cetylguajacolat
$-CO-$	8,22	8,07	7,90	0,06	Dipropylketon.

Als Controlle der Richtigkeit der so gewonnenen Werthe lassen sich endlich die Molecularrefractionen von Körpern des Schemas $x-(CH_2)_n-y$ berechnen und mit der Beobachtung vergleichen.

		M_α beobachtet	Wahrscheinl. Fehler	M_α berechn.	Wahrscheinl. Fehler
Propylbromid . .	$CH_3-(CH_2)^2-Br$	39,23	± 0,04	39,24	± 0,05
Propionitril . . .	CH_3-CH_2-CN	25,62	0,03	25,64	0,04
Propylamin . . .	$CH_3-(CH_2)^2-NH_2$	31,76	0,03	31,73	0,05
Heptylamin . . .	$CH_3-(CH_2)^6-NH_2$	62,70	0,06	62,75	0,05
Octylamin	$CH_3-(CH_2)^7-NH_2$	70,49	0,07	70,50	0,05
Propionsäure . . .	$CH_3-(CH_2)^2-COOH$	28,71	0,03	28,72	0,06
Buttersäure . . .	$CH_3-(CH_2)^3-COOH$	36,50	0,04	36,47	0,06
Heptylsäure . . .	$CH_3-(CH_2)^5-COOH$	59,72	0,06	59,73	0,06
Nonylsäure . . .	$CH_3-(CH_2)^7-COOH$	75,19	0,07	75,24	0,06
Laurinsäure . . .	$CH_3-(CH_2)^{10}-COOH$	98,53	0,10	98,50	0,06
Palmitinsäure . .	$CH_3-(CH_2)^{14}-COOH$	129,51	0,13	129,52	0,06
Stearinsäure . . .	$CH_3-(CH_2)^{16}-COOH$	145,00	0,14	145,02	0,06
Cerotinsäure . . .	$CH_3-(CH_2)^{25}-COOH$	214,78	0,21	214,81	0,06
Aethylpropionat .	$CH_3-(CH_2)-COOC_2H_5$ . . .	43,85	0,04	43,90	0,08
Aethylbutyrat . .	$CH_3-(CH_2)^2-COOC_2H_5$ . .	51,60	0,05	51,65	0,08
Aethyllaurat . . .	$CH_3-(CH_2)^{10}-COOC_2H_5$ . .	113,69	0,11	113,68	0,08
Phenylessigsäure .	$C_6H_5-CH_2-COOH$	63,41	0,06	63,52	0,11
„ propionsäure	$C_6H_5-(CH_2)^2-COOH$	71,13	0,07	71,28	0,11
„ valeriansäure	$C_6H_5-(CH_2)^4-COOH$	86,68	0,09	86,79	0,11
Aethylphenylacetat	$C_6H_5-CH_2-COOC_2H_5$ . . .	78,61	0,08	78,70	0,13
Phenyläthylamin .	$C_6H_5-(CH_2)^2-NH_2$	66,53	0,07	66,54	0,10
Levulinsäure . . .	$CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH$	44,86	0,04	44,86	0,10

Alle diese Beobachtungen erstrecken sich vorläufig auf Körper der fetten Reihe und die diesen, wie früher auseinandergesetzt, spectrisch nahestehenden Alphenylverbindungen; trotz der gleichzeitigen Beschränkung der Gültigkeit der Werthe auf solche Substanzen, welche mindestens einige kettenbildende CH_2-Gruppen enthalten (s. Anmerk. S. 634), werden die angegebenen Gruppenäquivalente, bei der von ihnen gelieferten wirklich vorzüglichen Uebereinstimmung der Rechnung mit der Beobachtung, für manche Zwecke der Spectrochemie unter Umständen recht brauchbar sein [1]).

[1]) Bekanntlich sind bereits früher, von Gladstone, Perkin, Kanonnikoff u. A. derartige „Gruppenäquivalente“ berechnet worden, jedoch nicht in der von Eykman angewendeten systematischen Durchführung.

Während diese Eykman'sche Berechnungsweise sich im Grossen und Ganzen noch an die Landolt'sche Auffassung anschliesst, hat Schroeder[1]) einen ganz anderen eigenthümlichen Weg eingeschlagen. Er zerlegt bei seinen, an den Landolt'schen Messungen der Fettkörper ausgeführten Rechnungen die Molecularrefraction einer Substanz in eine Anzahl *unter sich gleicher* Theilrefractionen. Je eine solche Theilrefraction, der er den Namen „Refractionsstere" giebt, kommt *je einem* Atom Kohlenstoff, Wasserstoff, Hydroxylsauerstoff, O′, zu, nur dem Carbonylsauerstoff, O″, werden zwei Refractionssteren zugetheilt. So würde beispielsweise die Essigsäure $\overset{2+4+1+2}{C_2 H_4 O' O''}$ 9 Steren, die Oenanthsäure $\overset{7+14+1+2}{C_7 H_{14} O' O''}$ 24 Steren aufweisen. Die diesen Annahmen zu Grunde liegenden Betrachtungen sind kurz folgende:

1. CO'' zeigt dieselbe moleculare brechende Kraft wie CH_2, denn die gesättigten Alkohole haben die gleiche Refraction wie die entsprechenden Säuren (Amylalkohol 43,89, Valeriansäure 44,05), die Ester die gleiche wie die entsprechenden Aether (Aethylacetat 36,17, Aethyläther 36,26).

2. Die beiden Sauerstoffatome des Carboxyls $(O' + O'')$ haben gleiche Molecularbrechung wie CH_2. Buttersäure $4\,(CH_2) . O_2 = 35{,}50 = 5 . 7{,}10$. Capronsäure $6\,(CH_2) . O_2 = 50{,}56 = 7 . 7{,}22$.

3. Die Gruppe $\overset{O'H}{H}$ der Alkohole hat gleichen Einfluss wie $(O' + O'')$ und CH_2. (Propionsäure $C_3 H_6 . O_2 = 28{,}1$, Propylalkohol $C_3 H_6 . OH_2 = 28{,}00$).

4. Der Hydroxylsauerstoff, O′, wirkt spectrisch $= \frac{1}{3}\, CH_2$.

Buttersäure $C_4H_8O_2$	35,50 min.	Propionsäure $C_3H_6O_2$	28,01 = 7,94	Mittel für CH_2
Butylaldehyd C_4H_8O	32,91 min.	Propylaldehyd C_3H_6O	25,42 = 7,49	= 7,72 = 3 . 2,57
Differenz für O′	2,59		2,59	

Aus diesen Beziehungen

$$CH_2 = CO'' = O''O' = OH_2 = 3\,O'$$

ergiebt sich unmittelbar $r^C = r^H = r^{O'} = \frac{1}{2}\, r^{O''}$. Den Werth der Refractionsstere betrachtet Schroeder jedoch nicht als constant. Derselbe schwankt vielmehr zwischen ca. 2,3 bis 2,4 (bezogen auf Cauchy's A), und zwar wächst er innerhalb dieser Grenzen langsam mit dem in der homologen Reihe ansteigenden Moleculargewicht der Körper. So beträgt die Stere z. B. in der Ameisensäurereihe:

	M_A		Sterenzahl		Werth der Stere
Ameisensäure $CH_2O'O''$ . . .	13,61	:	6	=	2,27
Propionsäure $C_3H_6O'O''$ . . .	28,01	:	12	=	2,33
Valeriansäure $C_5H_{10}O'O''$ . .	43,16	:	18	=	2,40
Oenanthsäure $C_7H_{14}O'O''$ . .	58,19	:	24	=	2,42

Dieses stetige Fortschreiten des Refractionsmaasses soll dem bereits erwähnten Umstande Rechnung tragen, dass das Brechungsincrement für CH_2 in den homologen Reihen von den niederen Gliedern zu den höheren langsam grösser wird. — Für jede Doppelbindung findet Schroeder ferner einen Refractionsüberschuss von zwei Steren, so dass beispielsweise das Benzol $\overset{6+6+6}{C_6 H_6 \overline{|3}}$ mit 18 Steren wirkt.

Die von Schroeder angestellten Berechnungen zeigen im Allgemeinen gute Uebereinstimmung mit den Beobachtungen; dennoch mag vorstehende

[1]) Schroeder, Wied. Ann. 15, 636, 1882; 18, 148, 1883.

kurze Entwickelung ihrer Grundlagen an dieser Stelle genügen. Denn abgesehen davon, dass bei näherem Eingehen auf die Ableitung der Zahlen doch manche Willkürlichkeiten unverkennbar sind, lässt sich auch die Annahme des mit dem Moleculargewicht stetig steigenden Refractionsmaasses nach den neueren Eykman'schen Arbeiten [1]) wohl kaum aufrecht erhalten. Das Refractionsincrement für CH_2 blieb bei den Versuchen Eykman's, z. B. in der Reihe der Paraffine, von C_6H_{14} bis $C_{32}H_{66}$ im Gegentheil ganz constant; die in den Anfangsgliedern der verschiedenen homologen Reihen auftretende Abnormität äussert sich zudem, wie oben bereits angeführt, durchaus nicht immer in einem Ansteigen, sondern öfters auch in einer Abnahme der betreffenden Werthe.

Die auf den ersten Blick auffällige Erscheinung, dass die Schroeder'sche Auffassungsweise mit der von ihr grundverschiedenen Landolt'schen Berechnungsart übereinstimmende Zahlen ergiebt, ist, wie schon Ostwald [2]) hervorhebt, wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass beide Autoren der Gruppe CH_2 fast gleiche Refractionswerthe zuertheilen. (Landolt: CH_{2A}: $4,86 + 2 . 1,29 = 7,44$, Schroeder $CH_2 = 3$ Steren $= 6,9_A$ bis $7,2_A$.) In den gesättigten Verbindungen der Fettreihe stehen aber Kohlenstoff zu Wasserstoff, besonders in den höheren Gliedern, wo die CH_2-Gruppen immer mehr gegen die End- und Nebengruppen überwiegen, nahezu im Verhältniss 1 : 2, und es ist die Art der Auftheilung des Gruppenäquivalents für CH_2 auf die einzelnen Atome der Gruppe für das Endresultat der Rechnung meist von nur untergeordneter Bedeutung.

Für praktische spectrochemische Zwecke ist die Schroeder'sche Rechnungsweise wohl kaum in Anwendung gezogen worden; das Gleiche gilt von den älteren, durch Schrauf [3]) aufgestellten Refractions- und Dispersionsäquivalenten, auf welche deshalb hier nur hingewiesen werden soll. — Noch mag, als allerdings nur in losem Zusammenhang mit diesem Gegenstande stehend, der in letzter Zeit von Steigmüller [4]) unternommene Versuch erwähnt werden, den *Brechungsexponent* jeder festen, flüssigen und gasförmigen Substanz darzustellen als eine Function der Dichte, des Moleculargewichts und einer Reihe empirischer Constanten, die bei festen und flüssigen Körpern „Atompotenzen", bei den Gasen „Atomsummanden" benannt werden.

b) Brechungsvermögen gasförmiger Körper.

44. Bei der Erörterung der Brechungsverhältnisse gasförmiger Körper treten hauptsächlich zwei Fragen auf. Die erste derselben lautet: Lassen sich die Molecularrefractionen der chemisch *zusammengesetzten* Gase aus der Refraction der dieselben zusammensetzenden *elementaren Gase* berechnen? Die Frage wurde bereits zu Anfang dieses Jahrhunderts von Biot und Arago [5]) gestellt; von ihr nahm die ganze Behandlung der Beziehungen zwischen Lichtbrechung und chemischer

[1]) Eykman, a. a. O., ferner Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**, 52, 1896. — [2]) Ostwald, Lehrb. allgem. Chem., 2. Aufl., I, 454. — [3]) Schrauf, Pogg. Ann. **116**, 248, 1862; **119**, 461, 1863; **126**, 177, 1865; **127**, 344, 1866; Wied. Ann. **27**, 300, 1886. — [4]) Steigmüller, Bestimmung der Brechungsexponenten. Stuttgart 1895, Metzler. Fortschritte der Physik, Cap. 11, 37, 1896. — [5]) Biot und Arago, Mémoires de l'Instit. d. France **7**, 301, 1806. Gilb. Ann. **25**, 345; **26**, 36, 1807.

Zusammensetzung ihren Ausgang. — Biot und Arago glaubten, nach ihren Versuchen dieselbe bejahen zu können, Dulong[1]) jedoch wies später nach, dass die einfache Mischungsformel, etwa

$$N = N_1 p_1 + N_2 p_2,$$

(wo N_1, N_2, bez. p_1, p_2 die specifischen Refractionen bez. die in der Gewichtseinheit enthaltenen Mengen der Componenten bedeuten) für Gas*gemenge* wohl gelte, nicht aber für den Fall, dass die Componenten des Gemenges sich zu einer chemischen Verbindung vereinigt haben.

Die Grösse der Abweichungen mag nachfolgende kleine Tabelle zeigen. Für die freien gasförmigen Elemente und einfachen gasförmigen Verbindungen liefert die Beobachtung die Werthe[2]):

	Wasserstoff H_2	Sauerstoff O_2	Stickstoff N_2	Chlor Cl_2	Brom Br_2	Cyan $(CN)_2$	Kohlenoxyd CO
$P\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	2,08	4,06	4,41	11,55	16,61	12,06	5,03

Nach obiger Formel ergiebt sich hieraus für die zusammengesetzten Gase:

$P\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	H_2O	NH_3	HCl	HBr	NO	N_2O	CNH	$COCl_2$
berechnet aus der Brechung der freien Elemente	4,11	5,33	6,81	9,49	4,24	6,44	7,07	16,58
direct beobachtet	3,82	5,63	6,69	8,57	4,47	7,58	6,63	17,32

Man ersieht, dass die Molecularrefraction der gasförmigen Verbindungen unmöglich als eine in diesem strengsten Sinne additive Eigenschaft aufgefasst werden kann. Es ist dies weiter nicht auffallend und entspricht vollständig unseren Erfahrungen bei flüssigen Körpern. Denn wir fanden dort, dass sogar die „Atomrefractionen" Landolt's, welche doch nicht bloss die Refraction der freien Elemente bedeuten, sondern, aus Verbindungen abgeleitet, die in bestimmten Körperreihen wirksamen constitutiven Einflüsse bereits in ihre Werthe einschliessen, unter Umständen zur Darstellung anderer Körperreihen schon nicht mehr genügen, vielmehr durch Hülfsconstanten ergänzt werden müssen. — Immerhin bleibt es beachtenswerth, in welchem Grade dennoch in einzelnen Fällen das Brechungsvermögen gasförmiger freier Elemente diesen aus dem gebundenen Zustande abgeleiteten Atomrefractionen nahekommt:

	H	Cl	Br	O
Freies Gas	1,04	5,78	8,36	2,02
r_α in flüssigen Verbindungen	1,04	6,02	8,86	O′ 1,58 O″ 2,34

und ebenso ist es wohl kaum Zufall, dass die gute Uebereinstimmung gerade bei einwerthigen Elementen sich einstellt, in deren Bindungsart nur geringfügige Complicationen möglich erscheinen.

---

[1]) Dulong, Ann. chim. phys. (2) **31**, 154, 1826. — [2]) Die angegebenen Zahlen sind Mittelzahlen aus den erwähnten Bestimmungen von Biot und Arago und Dulong, sowie den neueren, von Jamin (Ann. chim. phys. (3) **49**, 282, 1857; **52**, 171, 1858), Ketteler (Farbenzerstreuung der Gase, Bonn 1865), Mascart (C. R. **78**, 616, 679, 1874; **86**, 321, 1182, 1878; Ann. écol. norm. (2) **6**, 1, 1877), L. Lorenz (Wiedem. Ann. **11**, 70, 1880) ausgeführten Messungen. Diese Mittel sind gezogen ohne Rücksicht auf die Verschiedenartigkeit des von den einzelnen Beobachtern benutzten Lichtes, da die Dispersion der Gase gegenüber den übrigen Versuchsfehlern wenig in Betracht kommt. Eingehende Zusammenstellung und Berechnung des gesammten Materials s. bei Brühl, Ztschr. f. phys. Chem. **7**, 25, 1891.

Eine zweite, ungleich wichtigere Frage ist die, ob und in wie weit die aus dem flüssigen Zustand abgeleiteten Atomrefractionen für gasförmige Körper Gültigkeit behalten. Diese Frage lässt sich am einfachsten dadurch prüfen, dass man die beobachteten Molecularrefractionen der Gase mit den aus den gewöhnlichen Atomrefractionen berechneten vergleicht [1]).

	$\mathfrak{M}$ im Mittel der Beobachtungen für den Gaszustand	$\mathfrak{M}_\alpha$ berechnet aus den Atomrefractionen des flüssigen Zustandes
Chlorwasserstoff HCl .	6,70	7,06
Kohlensäure CO_2 . . .	6,71	7,16
Kohlenoxyd CO	5,04	4,82
Aethylen C_2H_4 ⊨ . . .	10,46	10,90
Methan CH_4	6,65	6,64
Chloräthyl C_2H_5Cl . .	16,32	16,18
Chlorkohlenoxyd $COCl_2$	17,32	16,86

Die Uebereinstimmung ist eine mit Rücksicht auf die hier in Betracht kommenden Schwierigkeiten recht genügende; sie zeigt uns, dass die aus dem flüssigen Zustande hergeleiteten Atomrefractionen für Gase ihre Gültigkeit behalten und dass auch die besonderen Einflüsse der Constitution, das Brechungsincrement für doppelt gebundenen Sauerstoff (Kohlenoxyd) und die Kohlenstoffdoppelbindung (Aethylen) in den Gasen in gleicher Höhe zu Tage treten wie in den Flüssigkeiten. Bestätigt wird dies durch die früher (§. 7) besprochenen Erfahrungen von Lorenz und Prytz, welche bei ihren Messungen an Flüssigkeiten und Dämpfen die Unveränderlichkeit der nach der Lorenz'schen Formel berechneten specifischen, also auch der molecularen Refraction, beim Uebergang in den elastisch flüssigen Zustand zu constatiren vermochten. Eine Reihe von Messungen Mascart's (a. a. O.) haben zwar weniger gute Resultate ergeben; gegen die Zuverlässigkeit dieser Beobachtungen scheinen jedoch begründete Zweifel zu bestehen (s. Brühl, a. a. O.). — Eine Erweiterung des nicht allzu umfangreichen Materials würde sehr wünschenswerth sein, allerdings sind die im Messverfahren und der leichten Zersetzlichkeit zahlreicher Körper bei der Ueberführung in den Gaszustand liegenden Schwierigkeiten nicht unerheblich.

c) Brechungsvermögen fester und gelöster Körper.

45. Die Substanzen, welche das Beobachtungsmaterial für die bis jetzt erörterten Verhältnisse geliefert haben, waren sämmtlich flüssiger Natur, oder sie konnten, wenn für gewöhnlich fest, durch passende Temperaturerhöhung leicht in flüssigem Zustande erhalten werden; bei einer grossen Anzahl fester Körper, insonderheit krystallisirter Salze, ist das letztere jedoch nicht angängig, und man muss dieselben zur Prüfung auf ihre Refraction entweder im festen Zustande verwenden, oder die Ueberführung in den flüssigen Aggregatzustand durch Vermittelung eines chemisch indifferenten Lösungsmittels bewerkstelligen.

Will man die direct an festen krystallisirten Substanzen ermittelten Brechungsexponenten zur Berechnung der Molecularrefraction benutzen,

[1]) Die nachstehenden Rechnungen sind von Brühl (a. a. O. 16) ausgeführt auf Grund der Messungen der bereits genannten Beobachter.

so erhebt sich eine gewisse Schwierigkeit. Bekanntlich besitzen nur optisch isotrope Körper, also amorphe und regulär krystallisirende Substanzen, einen einzigen, von der Richtung der Lichtstrahlen unabhängigen Brechungsindex; bei den übrigen, anisotropen Krystallen variirt derselbe mit der Richtung. Die optisch einaxigen Krystalle zeigen zwei Brechungsexponenten, o und e, des ordinären und extraordinären Strahls; die optisch zweiaxigen haben drei Hauptbrechungsindices (α, β, γ) aufzuweisen. Es muss also aus diesen Werthen der mittlere Brechungsexponent n_M der Substanz bestimmt werden. Gewöhnlich benutzt man hierzu ein geometrisches Mittel und zwar nach den Auseinandersetzungen von Dufet[1]) für die beiden Krystallgruppen am besten die Gleichungen

$$(1) \quad n_M = \sqrt[3]{o^2 e} \qquad\qquad (2) \quad n_M = \sqrt[3]{\alpha . \beta . \gamma}$$

welche Ausdrücke übrigens meist mit genügender Annäherung vereinfacht werden können in

$$(1a) \quad n_M = \frac{1}{3}(2o + e) \qquad\qquad (2a) \quad n_M = \frac{1}{3}(\alpha + \beta + \gamma)$$

Die Gladstone'sche Formel für die Refractionsconstante nimmt danach für krystallisirte feste Substanzen die Gestalt an:

$$\frac{n-1}{d}, \qquad (2o + e - 3) \cdot \frac{1}{3d}, \qquad (\alpha + \beta + \gamma - 3) \cdot \frac{1}{3d},$$

reguläre, optisch einaxige, optisch zweiaxige Krystalle.

Unter Zugrundelegung letzterer Formeln hat Pope[2]) aus einer grossen Zahl von Messungen, die von Tutton[3]), Topsöe und Christiansen[4]), Gladstone und Hibbert[5]), Le Blanc und Rohland[6]), Soret[7]) und Dufet[8]) an krystallisirten Salzen angestellt wurden, die Atomrefractionen einer Anzahl von Elementen und Atomgruppen, bezogen auf Natriumlicht, abgeleitet. Er fand folgende Werthe:

	r_D		r_D		r_D
Na . . .	4,1	Co . . .	13,18	SO_4 . .	17,08
Li . . .	4,45	Fe'' . .	13,38	SeO_4 . .	24,11
K . . .	7,64	Fe''' . .	23,03	CrO_4 . .	37,13
Rb . . .	10,31	Cu . . .	13,52	ClO_3 . .	17,86
Cs . . .	15,25	Mn . . .	14,04	BrO_3 . .	23,0
NH_4 . .	11,38	Cd . . .	16,53	S_2O_6 . .	34,39
Sr . . .	13,95	Al . . .	14,61	$SnCl_6$ . .	86,5
Ba . . .	18,94	Cr''' . .	22,25	SiF_6 . .	11,51
Pb . . .	30,02	Ga . . .	16,52	H_2PO_4 .	21,6
Te . . .	22,14	Cl . . .	10,99	H_2AsO_4 .	27,72
Mg . . .	8,81	Br . . .	17,26	H_2O (als Krystallwasser) .	5,7
Zn . . .	12,40	J	29,04		
Ni . . .	12,84	NO_3 . .	13,47		

Berechnete er, aus diesen Mittelwerthen und der empirischen Formel

[1]) Dufet, Bull. soc. de Min. 10, 77, 1887. — [2]) Pope, Journ. chem. soc. 69, 1530, 1896. — [3]) Tutton, a. gl. O. 69, 507, 1896. — [4]) Topsöe und Christiansen, Annal. chim. Phys. (5) 1, 5, 1874. — [5]) Gladstone und Hibbert, Journ. chem. soc. 1895, 831. — [6]) Le Blanc und Rohland, Ztschr. f. phys. Chem. 19, 261, 1896. — [7]) Soret, Arch. Sc. Phys. Nat. (3) 12, 553, 1884. — [8]) Dufet, a. a. O.

rückwärts die Molecularrefraction der krystallisirten Salze, so fand sich (in 115 Fällen) eine Uebereinstimmung, die, in Anbetracht der bei den Berechnungsformeln gemachten vereinfachenden Annahmen und der geringeren Genauigkeit der Dichtebestimmung fester Substanzen, eine befriedigende zu nennen ist. Die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung betragen in den meisten Fällen nicht über 1 Proc. des Werthes, nur in einigen Fällen steigen sie bis zu 3 Proc. Es geht hieraus hervor, dass die Molecularrefraction fester krystallinischer Substanzen, wenigstens bei Salzen nicht zu verschiedener Constitution, in erster Linie als eine additive Eigenschaft anzusehen ist.

Dies bestätigt sich auch durch von Tutton[1]) ausgeführte Messungen an den einfachen Sulfaten des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums wie an den Doppelsalzen derselben mit den Sulfaten von Magnesium, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Cadmium. In beiden Gruppen blieben, trotz der Verschiedenheit der in das Doppelsalz eingeführten Elemente, die Differenzen in der Molecularrefraction zwischen Kalium, Rubidium, Cäsium angenähert dieselben.

	$Rb_2 - K_2$	$Cs_2 - Rb_2$	$Cs_2 - K_2$
Einfache Sulfate	5,49	10,07	15,56
Doppelsalze	5,40	9,62	15,13[2])
	(5,26 — 5,53)	(8,83 — 10,02)	(14,65 — 15,55)

Schlüsse aus der Grösse oder den Aenderungen der Molecularrefraction in festem Zustande auf die Constitution der Salze zu ziehen, ist bis jetzt kaum versucht worden[3]).

Brechungsvermögen fester Körper in gelöstem Zustande.

46. Die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Brechungsexponenten an festen Substanzen liessen vielfach den oben schon angedeuteten Weg einschlagen, den festen Körper nach seiner Verflüssigung durch ein indifferentes Lösungsmittel zu untersuchen. Bereits bei Besprechung der flüssigen Substanzen haben wir vereinzelt von derart ermittelten Werthen Gebrauch machen müssen. — Hier ist vor Allem die Frage zu beantworten, mit welcher Sicherheit die Refraction der festen Substanz aus dem Brechungsvermögen der Lösung abgeleitet werden kann. — Zur Berechnung der specifischen Refraction R der gelösten Substanz pflegt die Gleichung

$$R = \frac{n-1}{d} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_0 - 1}{d_0} \cdot \frac{100 - p}{p}$$ [4])

zu dienen, wo p den Procentgehalt der Lösung an festem Bestandtheil, n, d, bez. n_0, d_0, Brechungsexponent und Dichte der Lösung bez. des Lösungsmittels bedeuten. Die Gleichung wurde zuerst von Biot und Arago zur Berechnung der Refraction von Gasgemischen angewendet;

---

[1]) Tutton, Journ. chem. soc. 69, 344, 507, 1896; Ztschr. f. Krystallogr. 27, 113, 252, 1896. — [2]) Die angeführten Zahlen sind nicht die Originalzahlen Tutton's, sondern von Pope (Journ. chem. soc. 69, 1536, 1896) einer kleinen Umrechnung unterzogen. — [3]) Ueber die Aenderungen, nicht des mittleren, sondern der einzelnen Hauptbrechungsexponenten der Salze, also der relativen Lichtgeschwindigkeiten nach den Axen des optischen Ellipsoids, bei successivem Ersatz der einzelnen Metalle durch andere s. Tutton, a. a. O. — [4]) Ueber die Verwendung der Gladstone'schen Refractionsconstante an Stelle der Lorenz'schen bei Mischungen vergl. S. 583.

sie fusst, wie man ohne Weiteres sieht, auf der Annahme, dass die Brechungsvermögen der festen Substanz und des Lösungsmittels in dem Brechungsvermögen der Lösung sich einfach summiren, dass also die Aetherdichtigkeit der beiden Componenten des Gemisches durch den Lösungsact eine Aenderung nicht erfahren hat. Trifft diese Voraussetzung im Einzelfalle nicht zu, ist also die aus der Lösung berechnete Refraction des festen Körpers eine andere, als die, welche derselbe im festen Zustande aufweist, so lässt sich diese Aenderung der Refraction am einfachsten als Beeinflussung durch das Lösungsmittel auffassen[1]). Eine solche Beeinflussung wird man von vornherein ihrer Grösse nach abhängig erwarten dürfen nicht nur von der Art des Lösungsmittels, sondern auch von der relativen Menge desselben, also der Concentration der Lösung. In der That hat die Beobachtung nach beiden Richtungen hin für derartige Wirkungen Anhaltspunkte ergeben[2]).

Was zuerst die Salze anlangt, bei welchen als Lösungsmittel in den meisten Fällen lediglich Wasser in Frage kommt, so hat sich gezeigt, dass bei diesen das für den festen Zustand ermittelte Brechungsvermögen nur wenig übereinstimmt mit dem aus den Lösungen berechneten; das letztere fand sich ausserdem veränderlich mit der Concentration und zwar meist zunehmend mit wachsender Verdünnung.

Neben den Versuchen von Bedson und Williams (a. a. O.), welche die aus Lösungen berechnete Refraction von Steinsalz und Borax mit der an Prismen der betreffenden festen Substanz direct erhaltenen verglichen:

		$\frac{A-1}{d}$				$\frac{A-1}{d}$
Steinsalz	Prisma	0,2426	Wasserlösung	16,88	Proc.	0,2415
				13,63	„	0,2587
Borax	„	0,2120	„	3,65	„	0,2121
				2,42	„	0,2187

möge hier zuerst auf die überaus sorgfältige und eingehende Arbeit von Schütt (a. a. O.) über Kochsalzlösungen hingewiesen werden. Es ergaben sich für die specifische Refraction des Kochsalzes, abgeleitet aus wässerigen Lösungen, z. B. die Werthe:

	$\frac{n-1}{d}$		$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$		$\frac{n^2-1}{n^2+0{,}72}\cdot\frac{1}{d}$ [3])
25 Proc.	0,2718	25 Proc.	0,1579	25 Proc.	0,22011
20 „	0,2721	15 „	0,1583	15 „	0,22026
15 „	0,2724	5 „	0,1585	5 „	0,22000

[1]) In Wirklichkeit wird, da das Brechungsvermögen nicht, wie etwa die optische Activität, eine „einseitige“ Eigenschaft der festen Substanz ist, ebensogut auch eine „Beeinflussung“ des Lösungsmittels durch die feste Substanz, wie umgekehrt stattfinden. Die obige Auffassung, welche die Refraction des Lösungsmittels in seinem reinen Zustande und in der Lösung als unverändert ansieht, ist demnach fictiv, sie genügt jedoch für die Erörterung der hier vorliegenden praktischen Frage. — [2]) Vergl. Gladstone, Philos. Trans. 1869, 13; Journ. chem. soc. 1870, 111. v. d. Willigen, Mémoires de Phys. II, 70, 1869, III, 23, 1870. Kanonnikoff, Journ. f. pr. Chem. **31**, 321, 1885. Danorsky, Sitzber. Wien. Ak. **82**, 148, 1880. Bedson und Williams, Ber. d. chem. Ges. **14**, 2549, 1881. Wegner, Ueber die Molecularrefraction der Haloidsalze, Inaug.-Diss. Berlin 1889. Schütt, Ztschr. f. phys. Chem. **5**, 349, 1890. Brühl, Ztschr. f. phys. Chem. **21**, 385, 1896; Ber. d. chem. Ges. **29**, 2902, 1896. Le Blanc und Rohland, Ztschr. f. phys. Chem. **19**, 261, 1896. — [3]) Die Formel ist eine empirische; sie liefert für das Gebiet der untersuchten Lösungen etwas bessere Constanz als der Gladstone'sche oder Lorenz'sche Ausdruck.

Berechnet man aus den verschiedenen für die specifische Brechung des gelösten Chlornatriums gefundenen Werthen unter gleichzeitiger Benutzung der bekannten, auf's Sorgfältigste bestimmten Brechungsexponenten des festen Steinsalzes rückwärts die Dichte des letzteren im festen Zustande, so ergeben sich Zahlen von 1,990 bis 2,037. In Wirklichkeit beträgt diese Dichte aber, je nach den einzelnen Beobachtern 2,1492 bis 2,167, jedenfalls nicht unter 2,14. Um denselben verhältnissmässigen Betrag, 7 bis 8 Proc. des Werthes, wird die specifische Refraction des festen Körpers von der aus den Lösungen berechneten abweichen.

Le Blanc und Rohland[1]) haben diese Beobachtungen mit einer den Schütt'schen Versuchen allerdings nachstehenden, jedoch genügenden Genauigkeit auf eine ganze Reihe von Salzen ausgedehnt. Zur Vermeidung der in §. 45 besprochenen Unsicherheit wurden nur optisch isotrope Substanzen verwendet; die Zahlen für den flüssigen Zustand sind zum Theil Mittel der für verschiedene Concentrationen sich ergebenden Werthe:

	M_D fest	M_D Lösung	Diff.	$\mathfrak{M}_D$ fest	$\mathfrak{M}_D$ Lösung	Diff.
Chlornatrium	14,69	15,88	+ 1,19	8,52	9,23	+ 0,71
Chlorkalium	18,39	19,11	+ 1,72	10,85	11,25	+ 0,40
Bromkalium	24,32	25,11	+ 0,81	14,05	14,70	+ 0,65
Jodkalium	35,80	36,47	+ 0,67	19,98	21,25	+ 1,27
Chlorrubidium	21,07	22,04	+ 0,97	12,43	13,00	+ 0,57
Chlorammonium	22,97	22,53	— 0,44	12,92	13,32	+ 0,40
Jodammonium	40,50	39,97	— 0,53	22,34	23,35	+ 1,01
Chlorsaures Natrium . . .	21,96	22,20	+ 0,24	12,86	13,13	+ 0,27
Bromsaures Natrium . .	27,58	27,91	+ 0,33	15,75	16,35	+ 0,60
Salpetersaures Baryum .	22,98	22,27	— 0,71	13,22	12,94	— 0,28
Salpetersaures Strontium .	20,33	20,40	+ 0,07	11,72	11,83	+ 0,11
Salpetersaures Blei . . .	28,57	27,16	— 1,41	15,36	15,60	+ 0,24
Kaliumalaun	30,80	30,76	— 0,04	18,36	18,35	— 0,01
Thalliumalaun	34,05	34,82	+ 0,77	20,07	20,69	+ 0,62
Rubidiumeisenalaun . . .	33,95	34,28	+ 0,33	20,07	20,43	+ 0,36

Man wird nicht fehl gehen, wenn man diese Abweichungen, insonderheit die Aenderungen derselben mit der Concentration, in erster Linie der elektrolytisch dissociirenden Kraft des Wassers zuschreibt[2]); dass jedoch neben dieser noch eine anderweitige Wirkung des Lösungsmittels angenommen werden muss, darauf weisen von denselben Autoren angestellte Versuche über die Refractionsänderung schwach dissociirter (Quecksilber-, Cadmium-, Calcium-)Salze in verschiedenen Lösungsmitteln hin. Als Beispiel diene das Ergebniss an Jodkaliumlösungen

---

[1]) Le Blanc und Rohland, Ztschr. f. phys. Chem. **19**, 261, 1896. — [2]) Ueber die Erscheinungen, welche in sehr verdünnten Lösungen von Elektrolyten ($v = 2$ bis 200, wo v die Zahl der Liter, in denen ein Grammäquivalent der Substanz gelöst ist) platzgreifen, die Beziehungen zwischen molekularer Brechungsänderung $v\,(n - n_0)$, scheinbarem Molecularvolumen und specifischer Refraction des gelösten Salzes, siehe die eingehenden, mit Hülfe des Differential- und Interferentialrefractors ausgeführten Versuche von Hallwachs (Wied. Ann. **47**, 380, 1892; **50**, 577, 1893; **53**, 1, 1894) und Borgesius (Wied. Ann. **54**, 221, 1895). Vergl. hierzu auch Kohlrausch und Hallwachs, Wied. Ann. **50**, 118, 1893; Le Blanc und Rohland, a. a. O.; Tammann, Ztschr. f. phys. Chem. **21**, 537, 1896.

		in Alkohol	Aceton	Wasser
Jodkalium	M_D	37,10	37,85	36,49
	$\mathfrak{M}_D$	21,31	21,70	21,24

Der hier hervortretende, von der elektrischen Dissociation unabhängige specifische Einfluss des Lösungsmittels wird auch bei wässerigen, stark dissociirten Salzlösungen nicht fehlen; durch die Superposition beider Wirkungen, bei welcher sie, je nach der Natur des gelösten Salzes, sich gegenseitig verstärken oder schwächen, mag sich auch der verschiedene Sinn der Differenzvorzeichen in der oben gegebenen Tabelle erklären. —

Bei den Nichtelektrolyten fehlt natürlich die Dissociation, und da dieselbe in gewisser Hinsicht als Massenwirkung des Lösungsmittels aufgefasst werden kann, so ist bei dieser Körpergruppe von vornherein ein geringerer Einfluss des Verdünnungsgrades zu erwarten. In der That zeigen die Versuche auch diese grössere Unabhängigkeit von der Concentration; ausserdem hat sich in manchen Fällen, wo ein Vergleich mit der verflüssigten reinen Substanz möglich war, auch eine leidliche Uebereinstimmung des Brechungsvermögens in festem und gelöstem Zustande nachweisen lassen.

	$\frac{A-1}{d}$		feste Substanz Proc.	$\frac{A-1}{d}$	Beobachte
Phenol, geschmolzen	0,4850	Lösung in Alkohol	20,64	0,4815	Bedson u William
			34,84	0,4855	—
			48,35	0,4799	—
Phoron „	0,5286	„ „ Benzol	14,49	0,5285	Kanonni koff
Menthol „	0,4980 (Gladstone)	„ „ „	21,02	0,4962	—
	$\frac{n_{Li}-1}{d}$			$\frac{n_\alpha-1}{d}$	
Rohrzucker, fest . .	0,3537 (Calderon)	„ „ Wasser	15,00	0,3506	—
			8,70	0,3524	—

Andererseits findet sich die Natur des Lösungsmittels zuweilen von geringem, unter Umständen jedoch von weitgehendem Einfluss.

		feste Substanz Proc.	$\frac{A-1}{d}$		Beobachter
Campher	in Benzol	32,30	0,4810		Kanonnikoff, a. a. O.
	„ Weingeist . . .	24,33	0,4793		—
Naphtalin	„ Benzol	18,77	0,5783		—
	„ Weingeist . . .	5,63	0,5781		—
Monobromcampher	„ Benzol	7,03	0,3840		—
	„ Weingeist . . .	6,09	0,3829		—
			$\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2_{\mathfrak{N}}}\cdot\frac{1}{d}$	$\mathfrak{N}_\gamma-\mathfrak{N}_\alpha$	
Zimmtsäure . . .	„ Benzylalkohol .	10,52	0,2975	0,0260	Brühl, a. a. O.
	„ Aethylalkohol .	9,96	0,3048	0,0276	—
Cinnamylidenessigsäure	„ Benzylalkohol .	3,96	0,3342	0,0533	—
	„ Methylalkohol .	4,64	0,3514	0,0582	—
	„ Aceton	8,66	0,3472	0,5580	—

Nach den Versuchen von Brühl (a. a. O.) scheint es, dass im Allgemeinen die Unterschiede der spectrometrischen Constanten einer festen Substanz in den verschiedenen Lösungsmitteln um so grösser werden, je mehr die benutzten Lösungsmittel in ihrer Dispersion und Refraction von einander abweichen. Andererseits auch wird sich der wahre Werth für Refraction und Dispersion eines festen Körpers mit um so grösserer Sicherheit aus seiner Lösung berechnen lassen, je geringer die Unterschiede in Brechung und Zerstreuung zwischen Körper und Lösungsmittel sind[1]). Da sich solche Lösungsmittel jedoch nur in wenigen Fällen finden lassen, so muss die Bestimmung der Brechung auch eines Nichtelektrolyten aus seiner Lösung immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet bleiben[2]).

47. Aus wässerigen Salzlösungen hat nun, unter Voraussetzung der Gültigkeit der Biot-Arago'schen Mischungsformel, zuerst Gladstone[3]) die Atomrefraction einer grossen Reihe von Metallen abgeleitet, indem er zugleich die von Landolt für C, H, O, von Haagen[4]) für Cl, Br, J u. s. w. ermittelten Refractionsäquivalente heranzog. Diese Zahlen Gladstone's sind von ihm unter Berücksichtigung späterer, von ihm selbst und Anderen an Lösungen wie auch zum Theil an festen und flüssigen Substanzen ausgeführter Messungen öfters revidirt worden. Sie sind daher Mittelwerthe aus verschiedenartigen Beobachtungen und beziehen sich auf die Sonnenlinie *A*. Es möge hier die zuletzt[5]) von Gladstone gegebene Zusammenstellung angeführt sein.

---

[1]) Analoge Schlüsse zieht Perkin (Journ. chem. soc. **69**, 1025, 1896) aus seinen Untersuchungen über die magnetische Drehung von Gemischen. Mischt man Stoffe mit sehr ähnlicher Drehung, so ergiebt die Mischung rein additives Resultat, liegen die Drehungen der Componenten sehr weit aus einander, so ist die beobachtete Drehung der Gemische bedeutend niedriger als die berechnete. — [2]) Die oben kurzweg dem Einfluss des Lösungsmittels zugeschriebenen Abweichungen sind zum Theil wohl auch hervorgerufen durch die beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand eintretenden molecularen Aenderungen bez. die mangelhafte Fähigkeit des Refractionsausdruckes, diesem Wechsel des Aggregatzustandes zu folgen. Hierauf weisen wenigstens die von Pope (Journ. chem. soc. **69**, 1533, 1896) zum Vergleich von Wasser und Eis angestellten Rechnungen hin. Als Grundlage dienten für das erstere die von van der Willigen (Arch. Musée Teyler **2**, 199, 1869), für das letztere die von Pulfrich, (Wied. Ann. **34**, 326, 1888) ausgeführten Brechungsbestimmungen. Berechnet man aus der beobachteten Molecularrefraction M_D des Wassers unter der Voraussetzung, dass dieselbe in ihrer Höhe im Eise erhalten bleibt, n_D für Eis, so erhält man den Werth 1,3058, während die directe Messung 1,3095 ergiebt. Die in der letzten Zahl steckende kleine Unsicherheit der Berechnung des mittleren Brechungsexponenten optisch anisotroper Substanzen (s. §. 45) dürfte zur Erklärung der Differenz kaum ausreichen. Die Damien'schen Versuche (S. 583) an festem und flüssigem Phosphor (Ann. de l'école norm. (2) **10**, 233, 1881), welche, im Gegensatze hierzu, wenigstens für Gladstone's Formel, vollständige Unabhängigkeit der Refractionsconstanten vom Aggregatzustand ergaben, beanspruchen wohl nicht die Genauigkeit der für das Wasser erhaltenen Zahlen. Vgl. hierzu auch Brühl, Lieb. Ann. **235**, 25, 1886. — [3]) Gladstone, Proc. Roy. Soc. 1868, 439; Journ. chem. soc. 8 [23] 109, 1870. — [4]) Haagen, Pogg. Ann. **131**, 117, 1867. — [5]) Gladstone, Proc. Roy. Soc. **60**, 141, 1896.

		Atomgewicht	rA[1])			Atomgewicht	rA
Wasserstoff	H	1,008	1,5	Gallium	Ga	69,0	14,75
Lithium	Li	7,0	3,6	Arsen	As	75,0	15,0
Beryllium	Be	9,0	6,6	Selen	Se	79,0	26,8 etc.
Bor	B	11,0	4,8 oder 3,5	Brom	Br	79,95	15,2 oder 17,0
Kohlenstoff	C	12,0	4,6	Rubidium	Rb	85,5	11,4
Stickstoff	N	14,03	4,8 etc.	Strontium	Sr	87,66	13,3
Sauerstoff	O	16,0	3,25 oder 2,7	Yttrium	Y	89,1	17,6
Fluor	F	19,0	0,6?	Zirkonium	Zr	90,6	21,9
Argon	Ar	19,94	3,17	Rhodium	Rh	103,0	23,9?
Natrium	Na	23,05	4,65	Palladium	Pd	106,5	22,7
Magnesium	Mg	24,3	6,9	Silber	Ag	107,92	13,1
Aluminium	Al	27,0	9,5	Cadmium	Cd	112,0	13,9
Silicium	Si	28,4	7,1 oder 5,8	Indium	In	113,7	17,4
Phosphor	P	31,0	18,4 etc.	Zinn	Sn	119	27,6 oder 19,2
Schwefel	S	32,0	13,5 od. 16,0 etc.	Antimon	Sb	120	24,5 „ 24,0
				Jod	J	126,85	24,4 „ 27,2
Chlor	Cl	35,45	10,0 od. 10,7	Cäsium	Cs	132,9	15,6
Kalium	K	39,11	8,0	Baryum	Ba	137,43	16,1
Calcium	Ca	40,0	10,1	Lanthan	La	138,2	19,8
Titan	Ti	48,0	25,0	Cerium	Ce	140,2	20,0?
Vanadium	V	51,4	24,7?	Iridium	Ir	193,1	31,9?
Chrom	Cr	52,1	15,4	Platin	Pt	195,0	33,5
Mangan	Mn	55,0	11,5	Gold	Au	197,3	25,1
Eisen	Fe	56,0	11,7 od. 19,9	Quecksilber	Hg	200,0	21,5 oder 19,8?
Nickel	Ni	58,7	11,0	Thallium	Tl	204	21,6
Kobalt	Co	59,5	10,9	Blei	Pb	206,95	26,7? oder 24,5
Kupfer	Cu	63,6	11,7	Wismuth	Bi	208,0	32,0?
Zink	Zn	65,3	9,9	Thorium	Th	232,6	28,7

Die Atomrefractionen steigen im Allgemeinen mit dem Atomgewicht, jedoch nicht in gleichem Maasse wie dieses; der Einfluss der Bindungsart tritt in zahlreichen Fällen zu Tage.

Kanonnikoff[2]) führte gleichfalls Messungen an Salzlösungen aus und berechnete daraus folgende Atomrefractionen:

	Atomgewicht	r_α		Atomgewicht	r_α
Lithium	7	3,16	Rubidium	85,5	12,04
Natrium	23	4,22	Strontium	87,5	11,61
Magnesium	24	7,03	Silber	108	13,05
Kalium	39,1	7,75	Cadmium	112	13,03
Calcium	40	9,32	Cäsium	133	19,55
Kupfer	63,3	11,6	Baryum	137	15,84
Zink	65	9,80	Quecksilber	200	19,20

[1]) Zur Columne der Atomrefractionen ist Folgendes zu bemerken: Die bekannte Erscheinung des Wechsels der Atomrefraction mit der Bindungsart bez. Werthigkeit des Elements ist durch „oder“ bezeichnet; falls mehrere derartige Atomrefractionen vorkommen, durch „etc.“ — Im Allgemeinen betragen die Unterschiede der einzelnen Bestimmungen der Atomrefractionen weniger als 5 Proc. des Werthes der angegebenen Mittelzahl; bei grösseren Abweichungen und in den Fällen, wo die betreffende Refraction nur aus einer einzigen Messung abgeleitet werden konnte, steht das Zeichen „?“. — [2]) Kanonnikoff, Journ. f. pr. Chem. (N. F.) 31, 321, 1885.

Die Zahlen Kanonnikoff's weichen von den Mittelwerthen Gladstone's, bei deren Feststellung sie übrigens mit herangezogen sind, durchschnittlich wenig ab; grössere Differenzen finden sich zwischen ihnen und den aus Brechungsexponenten fester Körper berechneten Atomrefractionen Pope's (§. 45). Trotzdem konnte Kanonnikoff[1]) aus seinen Zahlen auch die Molecularrefraction zahlreicher fester Körper, in meist guter Uebereinstimmung mit der directen Beobachtung, berechnen. Hier nur einige Beispiele:

	M_α beobachtet an Krystallen	M_α berechnet		M_α beobachtet an Krystallen	M_α berechnet
Gyps $CaSO_4 . 2H_2O$ . .	38,54	38,53	Magnesiumacetat Mg . $(C_2H_3O_2)_2 . 4 H_2O$.	71,81	71,05
Schwerspath $BaSO_4$.	32,91	32,81	Seignettesalz KNa . $C_4H_4O_6 . 4 H_2O$ . .	79,12	78,87
Cölestin $SrSO_4$	28,76	28,60	Kupfersulfat $CuSO_4$. $5 H_2O$	58,81	57,96
Kaliumsulfat K_2SO_4 .	32,34	32,50			
Arragonit $CaCO_3$ . . .	23,10	23,33			

Schlüsse allgemeinerer Natur sind aus allen diesen Atomrefractionen der Metalle nicht gezogen worden, auch für die Zukunft vorläufig wohl nicht zu erwarten; die Anführung der Zahlen möge daher genügen.

d) Praktische Anwendungen der refractometrischen Methoden in der Chemie.

48. Wenngleich aus den gesammten vorhergehenden Ausführungen die Verwendung refractometrischer Bestimmungen zu praktischen chemischen Zwecken sich leicht ergiebt, so mag doch eine kurze Zusammenstellung einiger Arten derselben hier folgen. — In erster Linie kann die Bestimmung der Molecularrefraction eines Körpers, falls Zusammensetzung und Constitution desselben bekannt sind, zur Feststellung seiner Identität bezw. Reinheit dienen. Man ermittelt dann einfach Brechungsindex und Dichte der Substanz bei gleicher Temperatur und vergleicht die aus diesen Daten, bei flüssigen Körpern gleichviel nach Gladstone's oder Lorenz' Formel berechnete Molecularrefraction (§. 10) mit der aus der Summation der Atomrefractionen (§. 28, 36) sich ergebenden Zahl. Falls keine Verunreinigungen vorhanden sind, wird die Uebereinstimmung meist eine sehr genügende sein. Das Verfahren ergiebt um so sicherere Resultate, je einfacher der Körper in seinem Aufbau ist, es ist also besonders anwendbar bei gesättigten Fettkörpern und aus einzelnen aromatischen Resten mit aliphatischen gesättigten Seitenketten bestehenden Substanzen; bei verwickelterer Constitution, insbesondere ungesättigten Körpern, muss den möglichen, früher auseinandergesetzten Complicationen [Anhäufung mehrerer Halogenatome an einem Kohlenstoffatome, Häufung und unmittel-

[1]) a. a. O. 340, 355.

bare Verbindung der stärker brechenden und dispergirenden ungesättigten Gruppen (§. 13) u. s. f.] Rechnung getragen werden. Aromatische Substanzen erfordern insbesondere noch, abgesehen davon, dass bei diesen der mannigfachen Constitutionsunterschiede wegen die Verwendung der Atomrefractionsmittelzahlen immer eine gewisse Unsicherheit bedingt, eine, etwa für die Wasserstofflinien auszuführende, Dispersionsbestimmung (§. 23, S. 610), und die Benutzung der Lorenz'schen Formel (S. 608). — Zur Berechnung der Molecularrefractionen werden unter Umständen auch anstatt der üblichen Atomrefractionen die von Eykman angegebenen Gruppenäquivalente (§. 43) mit Vortheil benutzt werden können. Diese refractometrische Art der Prüfung eines Präparates auf seine Reinheit hat den Vorzug, dass sie nur kleine Substanzmengen und keinen Materialverlust bedingt; als Beispiel ihrer Anwendung mögen die von Guye und Jordan[1]) an einer grossen Zahl von Derivaten der α-Oxybuttersäure angestellten Untersuchungen dienen.

Die Ermittelung der Molecularrefraction kann ferner zur wichtigen Stütze einer aus chemischen Gründen für einen Körper aufgestellten Constitutionsformel werden, oder auch bei mehreren chemisch anscheinend gleichwerthigen Formeln die Entscheidung zu Gunsten einer derselben herbeiführen. Man benutzt nach dieser Richtung hin hauptsächlich die eigenthümlichen Brechungsänderungen beim Auftreten mehrfacher Bindungen, also die Refractionsincremente für Kohlenstoffdoppelbindung, Carbonylsauerstoff gegen Hydroxylsauerstoff u. s. f. So bestätigt Brühl[2]), um einige Beispiele aus der Literatur anzuführen, deren Studium auch Näheres über die bei solchen Untersuchungen anzuwendenden Schlussweisen kennen lehrt, durch die Molecularrefraction die Structurformel des γ-Pyrons, $C_5H_4O_2$, welche zwei Aethylen-, eine Carbonylgruppe bedingt, er folgert ferner aus umfangreichen Untersuchungen[3]), dass das Benzol und seine Abkömmlinge, wie z. B. Phtalsäure, nach der Kekulé'schen Formel mit drei Aethylenbindungen, nicht aber einer solchen mit Diagonal-, also neun einfachen Bindungen gebaut sei. Für das freie Hydroxylamin und seine Derivate führen ihn seine Messungen der Brechung und Dispersion[4]) auf die Constitution $OH.NH_2$ gegenüber der sonst häufiger vertretenen Ansicht, dasselbe sei ein Derivat des fünfwerthigen Stickstoffs $H_3.N.O$. — Eine grössere Anzahl tautomerer Körper, deren Prototyp der Acetessigester ist, schliessen ihrem chemischen Verhalten gemäss entweder die Gruppe HC.CO oder C=C(OH) ein, stellen also, nach der von Brühl vorgeschlagenen Bezeichnung, entweder „Ketoformen“ oder „Enolformen“ dar. Derselbe Autor hat nun aus den optischen Constanten des Acetessigesters für ihn und auch seine auf gewöhnliche Weise erhaltenen einfach und zweifach alkylirten Derivate die Ketoform nachweisen können, während wiederum auf andere Art gewonnene, insbesondere negative substituirende Gruppen enthaltende Abkömmlinge dieser Substanz als enolisirte Körper erkannt wurden[5]).

---

[1]) Guye und Jordan, Bull. soc. chim. (3) **15**, 474, 1896. — [2]) Brühl, Ber. d. chem. Ges. **24**, 2450, 1891. — [3]) Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 307, 1887; Ber. d. chem. Ges. **24**, 656, 1891; **25**, 2638, 1892; Journ. f. prakt. Chem. N. F. **49**, 201, 1894. — [4]) Derselbe, Ber. d. chem. Ges. **26**, 2508, 1893. — [5]) Derselbe, Ber. d. chem. Ges. **25**, 366, 1892; Journ. f. prakt. Chem. N. F. **50**, 119, 1894; siehe auch Eykman, Ber. d. chem. Ges. **25**, 3078, 1892.

Ebendaselbst[1]) siehe auch über die Art der gemeinschaftlichen Verwendung der Gladstone'schen und Lorenz'schen Refractionsconstanten im Vereine mit der Dispersion behufs Erkennung eines bei Temperaturänderung etwa auftretenden Constitutionswechsels. — Der eigenthümliche, in §. 23 besprochene Einfluss, den die relative Lage der Doppelbindung in olefinischen Seitenketten von Benzolkörpern auf Refraction und Dispersion ausübt, gestattet ferner, z. B. bei der durch alkoholisches Kali realisirbaren Umwandlung von Allylbenzolkörpern in Propenylverbindungen, den Platzwechsel in der Seitenkette im concreten Falle vermittelst Brechungsbeobachtungen zu verfolgen[2]). — Sehr nützlich erweist sich die Bestimmung der Molecularrefraction in der Chemie der Terpene. Meist handelt es sich hier um die Feststellung der Zahl der Doppelbindungen, die Entscheidung, ob noch Ringbindung vorliegt oder ob dieselbe in eine offene Kette mit Doppelbindung übergegangen ist u. s. w., Fragen, die sich auf optischem Wege mit ziemlicher Verlässlichkeit erledigen lassen. Beispiele hierfür liefern die bekannten, dieses Gebiet berührenden Arbeiten von Wallach, Tiemann, Eykman, Brühl, Semmler u. A. in reichlicher Menge.

Endlich möge noch, wenn dieselbe auch nur in losem Zusammenhange mit unserem Gegenstande steht, kurz der Anwendung der refractometrischen Methode zu analytischen Zwecken gedacht sein. Sie empfiehlt sich hauptsächlich da, wo die zu prüfenden Körper anderen, rein chemischen Untersuchungs- und Trennungsmethoden weniger zugänglich sind. So konnte z. B. Landolt[3]) aus der Brechung von Gemischen verschiedener Alkohole der fetten Reihe den Gehalt an Einzelbestandtheilen in recht guter Uebereinstimmung mit dem wirklich vorhandenen ermitteln. Weiter wird die Methode mit Erfolg benutzt zur Bestimmung der gelösten Substanz in Lösungen von Zucker[4]), Glycerin[5]), Eiweiss[6]), zur Untersuchung von Molken[7]), Bier[8]), Fetten und fetten Oelen[9]). Für manche dieser Zwecke, wo nur kleine Brechungs*unterschiede* festzustellen sind, kann vortheilhaft ein mit Hülfe einfacher Apparate[10]) ausführbares Differentialverfahren eingeschlagen werden.

---

[1]) Brühl, Journ. f. prakt. Chem. N. F. **50**, 123, 170, 1894. — [2]) Eykman, Ber. d. chem. Ges. **22**, 2736, 1889; **23**, 855, 1890. — [3]) Landolt, Lieb. Ann. Suppl. **4**, 1, 1865. — [4]) Strohmer, Fres. Zeitschr. **24**, 113, 1885. — [5]) Derselbe, Monatsh. Chem. **5**, 55; Gerlach, Chem. Industrie 1884, Nr. 9. — [6]) Ellinger, Journ. f. prakt. Chem. N. F. **44**, 256, 1891. — [7]) Jörgensen, Fres. Zeitschr. **23**, 86, 1884. — [8]) Schwarz, Dingler's Journ. **266**, 230. — [9]) Benedikt, Analyse der Fette, Berlin 1892. — [10]) Der älteste dieser auf der Verwendung eines diagonal getheilten, also ein Doppelprisma darstellenden, Prüfungs- und Vergleichsflüssigkeit aufnehmenden Troges basirenden Apparate wurde von Steinheil (Bayr. Kunst- und Gewerbeblatt, 1844, 294) angegeben, die übrigen, z. B. das Oleorefractometer von Amagat und Jean, das Liquoscop von Sondén und andere sind im Principe demselben nachgebildet. Alle diese Apparate liefern nur relative empirische Werthe, besitzen jedoch neben ihrer einfachen Construction und Handhabung den Vorzug, dass keine genaue Regulirung der Temperatur erforderlich ist und bei der Geringfügigkeit der Dispersion weisses Licht anstatt des monochromatischen Verwendung finden kann.

3. Anhang: Molecularbrechung für unendlich grosse Wellenlängen aus elektrischen Bestimmungen.

49. Wie in den früheren Auseinandersetzungen gezeigt, sind die Beziehungen zwischen den für einen Strahl des sichtbaren Spectrums direct gemessenen Brechungsverhältnissen, aus denen wir unsere Schlüsse auf die Constitution der Körper gezogen haben, mehr oder weniger beeinflusst durch die Verschiedenheiten in der Dispersion der einzelnen Substanzen. Ebenso haben wir gesehen, dass bei Beschränkung auf die üblichen optischen Beobachtungen es zur Zeit unmöglich ist, durch Extrapolation mittelst einer Dispersionsformel einen diesem Einflusse nicht unterworfenen, dispersionsfreien Brechungsexponenten mit Sicherheit zu errechnen. Zur Ermittelung des letzteren bietet sich jedoch noch ein anderer Weg. — Nach der von Maxwell aufgestellten elektromagnetischen Lichttheorie besteht zwischen dem Brechungsexponent für unendlich lange Wellen n und der Dielektricitätsconstante k eines Körpers die Beziehung

$$n^2 = k.$$

Diese Gleichung gilt direct allerdings nur für elektrische Wellen; fasst man jedoch, wie dies in der elektromagnetischen Lichttheorie geschieht, die Wellenbewegungen des Lichtes als elektromagnetische Schwingungen auf, so lässt sie sich auf das optische Gebiet übertragen, und man gelangt durch die Ermittelung der Dielektricitätsconstante einer Substanz unmittelbar zur Kenntniss ihres dispersionsfreien optischen Brechungsexponenten.

Definition. 50. Zur Definition der Dielektricitätsconstante möge hier daran erinnert werden, dass die Kraftwirkungen, welche zwei, durch einen „Nichtleiter" getrennte, elektrisirte Körper von constanter Ladung auf einander ausüben, ihrer Grösse nach wesentlich modificirt werden durch die Natur des zwischen die Körper gelagerten Nichtleiters, des Faraday'schen Dielektricums. Ebenso ändert sich die Capacität eines Condensators nach der Art der zwischen die Platten desselben eingeschobenen isolirenden, dielektrischen Substanzen.

Um nun diese relative Fähigkeit der Dielektrica, elektrostatische Fernwirkungen zu vermitteln, ziffermässig ausdrücken zu können, bezieht man dieselbe auf ein beliebig gewähltes Dielektricum als Einheit. Als solches Vergleichsmedium wurde die Luft gewählt. Man nennt das Verhältniss, z. B. der Capacität eines Condensators, zwischen dessen Platten ein bestimmter Nichtleiter gebracht ist, zu der Capacität des gleichen Condensators, wenn zwischen den Platten sich Luft befindet, die specifische Inductionsfähigkeit, oder gebräuchlicher die *Dielektricitätsconstante K* des betreffenden Nichtleiters. Die Dielektricitätsconstante ist für die verschiedenen Körper und Körperclassen im Allgemeinen sehr verschieden.

Nachstehende kleine Zusammenstellung giebt einige Anhaltspunkte über den absoluten Werth dieser Verhältnisszahl:

	k		k
Gase und Dämpfe	ca. 1,0	Fette Säuren	2,6—7,0
Flüssige Kohlenwasserstoffe	2,0—2,5	Fettsäureester	5—9
Schwefelkohlenstoff	2,6	Fettalkohole	16—35
Aethyläther	4,5	Wasser	80

Bestimmungsmethoden. 51. Zur Bestimmung der Dielektricitätsconstante giebt es eine grosse Anzahl Methoden; an diesem Orte sollen nur die Grundlagen einiger zur Verfolgung chemischer Zwecke geeigneter Verfahren in Kürze entwickelt werden. —

Das wichtige elektrometrische, zuerst von Silow[1]) angegebene Verfahren misst die Arbeit, welche die elektrischen Kräfte leisten, wenn man den auf constantem Potential gehaltenen Leiterkreis in das homogene, zu untersuchende Medium einbettet. — Füllt man das Gefäss eines Quadrantelektrometers mit einem flüssigen Dielektricum und verbindet ein Quadrantenpaar mit den Polen einer constanten Säule, während dem anderen Paare und der Nadel durch Erdleitung das constante Potential Null ertheilt wird, so ist die Grösse der Nadeltorsion direct proportional der Dielektricitätsconstante der Füllsubstanz (Helmholtz). Durch einen zweiten Versuch, bei welchem Quadranten und Nadel sich in Luft befinden, erhält man einen anderen Nadelausschlag, und das Verhältniss beider Ausschläge giebt die Dielektricitätsconstante des ersten Mediums in dem oben erwähnten relativen Maasse. — Die ursprüngliche Methode ist im Laufe der Zeit verschiedenen Abänderungen unterzogen worden. Um die bereits bei Flüssigkeiten geringer Leitfähigkeit störend auftretende Polarisation zu beseitigen, ersetzten Cohn und Arons[2]) die constante Kette mit Erfolg durch den Wechselstrom eines Inductoriums; ebenso steigerten sie die Genauigkeit der Messungen durch Doppelbeobachtungen an einem Paare mit einander verbundener Elektrometer. Tereschin[3]) endlich füllt das eine der Elektrometer nicht mit Luft, sondern mit einer Standardflüssigkeit, deren bekannte Dielektricitätsconstante derjenigen der zu untersuchenden Flüssigkeit ziemlich nahe steht, und vermeidet auf diese Weise das besonders bei Substanzen höherer Dielektricitätsconstante störend auftretende Missverhältniss zwischen der absoluten Grösse der beiden Nadelausschläge. Wegen der Controle des symmetrischen Ganges der Elektrometer, der Berechnung der Beobachtungen u. s. w. sei auf die angegebene Literatur verwiesen[4]).

So gute Resultate diese Methode in geübter Hand giebt, so bedarf es zu ihrer Ausführung doch theuerer Instrumente und zeitraubender Beobachtungen. Einfacher bezüglich dieser Anforderungen und deswegen für den gewöhnlichen Gebrauch im chemischen Laboratorium mehr geeignet ist das von Nernst[5]) angegebene Verfahren. Dasselbe beruht auf der Vergleichung von Condensatorcapacitäten. In die vier Zweige der

---

[1]) Silow, Pogg. Ann. **156**, 389, 1875; **158**, 306, 1876. — [2]) Cohn und Arons, Wiedem. Ann. **33**, 16, 1888. — [3]) Tereschin, Wiedem. Ann. **36**, 792, 1889. — [4]) Siehe auch Landolt und Jahn, Berl. Acad. Sitzungsber. **38**, 1892; Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 289, 1892. — [5]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 622, 1894.

bekannten, mit Inductorium und Telephon ausgestatteten Wheatstone'schen Brücke werden eingeschaltet zwei in Form, Substanz und Widerstandsgrösse absolut gleiche Widerstände W_1 und W_2; ferner der Condensator C_1, gefüllt mit der zu untersuchenden Substanz, und der Messcondensator C_2, dessen beliebig veränderliche Capacität sich in relativem Maasse genau feststellen lässt. Bringt man durch Verändern dieser Capacität das Telephon zum Schweigen, so gilt die Bedingung $W_1/W_2 = C_2/C_1$; C_1 ist aber proportional der Dielektricitätsconstante des Füllmediums. Bereits bei Körpern von nur geringer Leitfähigkeit treten jedoch unberechenbare Störungen auf; diese Störungen werden dadurch eliminirt, dass man dem gut isolirenden Messcondensator durch Anlegen eines Nebenschlusses gleichfalls eine gewisse Leitfähigkeit künstlich ertheilt. Die Leitfähigkeit dieses Hülfswiderstandes ist beliebig und messbar veränderlich; da sie beim Schweigen des Telephons gleich sein muss der Leitfähigkeit des untersuchten Dielektricums, so liefert das Verfahren neben der Dielektricitätsconstante gleichzeitig auch die Leitfähigkeit. Am einfachsten vergleicht man die zu prüfende Substanz mit einer Standardflüssigkeit bekannten Werthes, Xylol oder Aethyläther; es lassen sich jedoch auch gut directe Vergleichungen zwischen Substanz und Luft ausführen. — In einfacher Form, nur für sehr gut isolirende Substanzen, war die Methode bereits früher [1]) verwendet worden, durch den von Nernst, neben anderen Verbesserungen, eingeführten Zusatzwiderstand wurde sie für einen grösseren Kreis von Körpern brauchbar gemacht. Sie fordert, was für chemische Zwecke wichtig, zu ihrer Ausführung nur wenige Gramme Substanz; die Manipulationen sind im Allgemeinen nicht complicirter als bei einer gewöhnlichen Leitfähigkeitsbestimmung [2]).

Die durchschnittliche Sicherheit, mit der nach den angeführten beiden Methoden die Dielektricitätsconstante bestimmt werden kann, wird man auf 1 Proc. des Werthes schätzen können [3]).

Elektrischer Brechungsexponent. 52. Anstatt der Dielektricitätsconstante kann, gemäss der Gleichung $k = n^2$, ebenso gut direct der elektrische Brechungsexponent bestimmt werden, d. h. das Verhältniss zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer elektrischen Welle in Luft und in der betreffenden Flüssigkeit. Man benutzt alsdann nicht, wie bei der Dielektricitätsconstante, langsame (Rhumkorff'sche) Schwingungen (Schwingungszahl N sehr klein, $\lambda = \infty$), sondern schnelle (Hertz'sche) Schwingungen von messbarer Wellenlänge, eine Anordnung, die besonders bei Substanzen mit Leitfähigkeit gewisse Vortheile darbietet.

Die Uebereinstimmung des Quadrates des so ermittelten Brechungsexponenten mit der betreffenden Dielektricitätsconstante ist experimentell vielfach bestätigt worden. So maassen z. B. Arons und Rubens [1]) die

---

[1]) Palaz, Journ. de phys. (2) **5**, 370, 1885; Elsas, Wiedem. Ann. **44**, 654, 1891. — [2]) Ueber weitere Verfahren zur Bestimmung der Dielektricitätsconstanten siehe u. A.: Boltzmann, Pogg. Ann. **151**, 482, 531, 1873; Schiller, Pogg. Ann. **152**, 535, 1874; vergl. hierzu Arons, Wiedem. Ann. **25**, 291, 1888; Hopkinson, Proc. Roy. Soc. Lond. **26**, 298; Wiedem. Beibl. **1**, 565, 1877; Cohn und Arons, Wiedem. Ann. **28**, 454, 1886; Lebedew, Wiedem. Ann. **44**, 288, 1891; Heerwagen, Wiedem. Ann. **48**, 35, 1893. — [3]) Ueber die vorkommenden Fehlerquellen und -grenzen siehe noch: Nernst, Wiedem. Ann. **57**, 209, 1896; Smale, Wiedem. Ann. **57**, 215, 1896; Heydweiller, Wiedem. Ann. **57**, 694, 1896; Wien, Wiedem. Ann. **58**, 37, 1896.

Verzögerung elektrischer Wellen ($\lambda = 6$ m) in einigen organischen Flüssigkeiten und in Spiegelglas und fanden in allen Fällen diesen Brechungsexponent sehr nahe gleich der Wurzel aus der Dielektricitätsconstante dieser Körper. Ebenso fand Drude [2]) für elektrische Wellen von 1 m Länge bei Wasser $n^2 = 80{,}6$, während das Mittel der von Nernst und Heerwagen ausgeführten Bestimmungen von k 80,5 beträgt; für Wellen von 0,73 m Länge ergab sich bei Benzol und Anilin [3]) $n^2 = 2{,}26$ bezw. 7,14, gegenüber den Nernst'schen Zahlen [4]) für $k = 2{,}25$ bezw. 7,13 [5]).

Diese strenge Gültigkeit der angeführten Beziehung erleidet jedoch unter Umständen Einschränkungen und zwar, wenn die zu untersuchenden Körper Absorption zeigen, d. h., wenn in denselben ein mehr oder minder grosser Antheil der Energie der elektrischen Schwingungen unter Umwandlung in Wärmeenergie verschwindet. — Diese Absorption kann nun verschiedener Art sein. Einmal tritt dieselbe auf in nicht vollständig isolirenden, also eine gewisse Leitfähigkeit besitzenden Körpern. Bei solchen Substanzen ist das Quadrat des elektrischen Brechungsexponenten grösser als die Dielektricitätsconstante, die ganze Erscheinung ist theoretisch ableitbar und die Absorption demnach als *normal* zu bezeichnen. Organische Substanzen besitzen allerdings im Allgemeinen so geringe Leitfähigkeit, dass ein nennenswerther Einfluss derselben auf die Höhe des elektrischen Brechungsexponenten nicht eintritt. — Andererseits zeigen aber auch bestimmte Körper starke Absorption, trotzdem ihre Leitfähigkeit sehr gering ist. Dies wurde zuerst durch Cole [6]), dann, unabhängig hiervon und in umfassenderer Weise, durch Drude [7]) nachgewiesen: Amylalkohol z. B. absorbirt ebenso stark, wie ein wässeriger Elektrolyt von 20 000 mal grösserer Leitfähigkeit. Letztere eigenthümliche, mit dem molecularen Aufbau der Körper zusammenhängende (S. 664) Erscheinung ist *anomale* Absorption genannt worden (Drude).

Mit dieser *anomalen Absorption* geht in den bis jetzt beobachteten Fällen Hand in Hand eine *anomale Dispersion*: der elektrische Brechungsexponent der absorbirenden Substanz ist abhängig von der Periode der elektrischen Schwingungen, und zwar nimmt derselbe mit abnehmender Wellenlänge nicht *zu*, sondern *ab*. Einige von Drude ermittelte Zahlen mögen diese Verhältnisse illustriren:

	k	n^2 (Drude)	
	N klein, $\lambda = \infty$	$N = 150 \cdot 10^6$, $\lambda = 2$ m	$N = 400 \cdot 10^6$, $\lambda = 0{,}73$ m
Amylalkohol	16,05 Nernst 15,05 Tereschin	10,8	5,51
Glycerin	56,2 Thwing	39,1	25,4

[1]) Arons u. Rubens, Wiedem. Ann. **42**, 581; **44**, 206, 1891. — [2]) Drude, Wiedem. Ann. **59**, 17, 1896. — [3]) Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 298, 1897. — [4]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 622, 1894. — [5]) Siehe auch: Boltzmann, Wien. Ak. Ber. **69**, 795, 1874; Klemencic, a. gl. O. **91**, 712, 1885; Cohn, Wiedem. Ann. **45**, 370, 1892; Ellinger, Wiedem. Ann. **46**, 513, 1892. — [6]) Cole, Wiedem. Ann. **57**, 290, 1896. — [7]) Drude, Wiedem. Ann. **58**, 1, 1896.

Für solche Körper kann daher das Quadrat des elektrischen Brechungsexponenten nicht ohne Weiteres gleich der Dielektricitätsconstante gesetzt werden [1]). —

Zur Bestimmung des elektrischen Brechungsexponenten sind verschiedene Wege eingeschlagen worden. Ellinger [2]) z. B. maass, analog dem optischen Verfahren, die Ablenkung, welche eine frei in der Luft sich fortpflanzende elektrische Schwingung beim Durchgange durch ein Prisma des zu untersuchenden Stoffes erlitt; Arons und Rubens [3]) lassen die Welle sich nicht frei durch die Luft, sondern zwischen zwei parallelen Drähten bewegen, und bestimmen die Wellenlängen in Luft und Flüssigkeit durch Messung der Verschiebung des Hertz'schen „Indifferenzpunktes". Solche Methoden sind für chemische Zwecke zu umständlich [4]). — Eine vor Kurzem von Drude [5]) angegebene Anordnung, deren Princip hier kurz folgen soll, scheint nun berufen, diesem Uebelstand in wünschenswerther Form abzuhelfen. Die von einem Hertz'schen, je nach der gewünschten Wellenlänge verschieden gross zu wählenden Erreger ausgehende elektrische Schwingung pflanzt sich beim Drude'schen Apparat ebenfalls zwischen zwei parallel gespannten Drähten fort, einmal durch die Luft, einmal durch einen mit der Flüssigkeit gefüllten Trog. In der Drahtleitung werden stehende Wellen erzeugt unter Verschiebung eines beweglichen, die Drähte brückenartig verbindenden Querbügels B_2 gegen einen festliegenden ebensolchen Bügel B_1. Man ermittelt die Lage der Wellen-

[1]) Ob die oben für *nicht absorbirende* Körper angenommene strenge Gleichheit von n^2 und k unter allen Umständen besteht oder ob nicht auch diese Substanzen allgemein eine gewisse *normale* Dispersion zeigen, d. h. eine Abnahme des Brechungsexponenten mit wachsender Wellenlänge, ist noch nicht ganz sicher entschieden, jedoch nach den Versuchen Drude's (Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 322, 1897) wohl wahrscheinlich. Er fand:

	k	n^2		
	$\lambda = \infty$	$\lambda = 2$ m	$\lambda = 0{,}74$ m	$\lambda = 0{,}38$ m
Acetaldehyd	17	—	21,3	22,4
Benzaldehyd	14	17,2	17,7	18,4
Aceton	17	20,6	20,9	22,0
Diäthylketon	14	16,7	17,0	18,2

Sollte sich diese Erscheinung als eine allgemeine herausstellen, so wird man bei Benutzung des elektrischen Brechungsexponenten zur vergleichenden Behandlung von Constitutionsfragen natürlich stets Schwingungen gleicher Periode anzuwenden haben, analog wie man beim optischen Verfahren die Brechungsindices auf Licht derselben Wellenlänge bezieht. Zur theoretischen Wahrscheinlichkeit dieser normalen Dispersion vergleiche übrigens v. Helmholtz, Wiedem. Ann. 48, 389, 1893. — [2]) Ellinger, Wiedem. Ann. 48, 108, 1893. — [3]) Arons u. Rubens, Wiedem. Ann. 42, 581, 1891. — [4]) Ueber andere Verfahren zur Bestimmung des elektrischen Brechungsexponenten, die allerdings in erster Linie für feste Körper geeignet sind, siehe: *Prismenmethode*: Hertz, Wiedem. Ann. 36, 769, 1889; Zehnder, Wiedem. Ann. 53, 162, 1894; Lebedew, Wiedem. Ann. 56, 1, 1895. *Aus Reflexionserscheinungen*: Bose, Proc. Roy. Soc. Lond. 59, 160, 1896; Cole, Wiedem. Ann. 57, 290, 1896. *Interferentialmethode* (Jamin): Trouton, Wiedem. Beibl. 14, 830, 1165, 1890; Righi, Wiedem. Beibl. 19, 357, 1895; v. Lang, Wiedem. Ann. 57, 430, 1896; Wiedeburg, Wiedem. Ann. 59, 497, 1896. — [5]) Drude, Wiedem. Ann. 55, 633, 1895; 58, 1, 1896; 59, 17, 1896; 60, 50, 1897. Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 267, 1897.

knoten (Resonanzlagen) in Luft und Flüssigkeit; als Indicator hierfür dient eine angeschlossene Gas- (Geissler'sche HCl- oder Zehnder'sche Na-)Röhre, in welcher beim Aufliegen des Bügels auf einem Knoten maximales Aufleuchten eintritt. Die Distanz der correspondirenden Bügelstellungen entspricht direct $1/2\ \lambda$ und das Verhältniss dieser Messungen in Luft und Flüssigkeit λ/λ_1, giebt den elektrischen Brechungsexponent der letzteren. Die so zu erreichende Genauigkeit ist sehr gross, sie beträgt $1/4$ bis 1 Proc. des gesuchten Werthes; leider fordert die Methode grössere Mengen Flüssigkeit ($1/4$ bis $3/4$ Liter). — Letzterem Uebelstand hat Drude[1]) abgeholfen durch ein zweites, abgeändertes, die *Dielektricitätsconstante* mit allerdings nur $1\,1/2$ bis 3 Proc. Genauigkeit lieferndes Verfahren. Bei demselben gehen die Leitungsdrähte nicht durch einen Flüssigkeitstrog, sondern sie endigen in einem kleinen, als Condensator dienenden, die Substanz (ca. 0,25 g) enthaltenden Glaskölbchen. Vermittelst genau messbarer Verkürzung oder Verlängerung des hinter dem Bügel B_1 liegenden, den Condensator einschliessenden, Drahtleitungstheiles stellt man die durch maximales Aufleuchten der Gasröhre erkennbare Resonanz mit den vor B_1 erzeugten Schwingungen her; die Dielektricitätsconstante des geprüften Körpers wird dann mit dieser Einstellung unmittelbar einer Tabelle entnommen, welche für jedes Kölbchen durch Füllen mit Aichflüssigkeiten verschiedener Dielektricitätsconstanten vorher ermittelt ist. Als solche Aichflüssigkeiten dienen nach Drude am besten Mischungen von Aceton mit Benzol und Aceton mit Wasser, durch welche eine von $k = 2{,}26$ bis $80{,}5$ ansteigende Scale dargestellt werden kann.

Ist bei den zu prüfenden Flüssigkeiten *Absorption* vorhanden, so zeigt sich dieselbe dadurch, dass die Anzahl der Bügelstellungen, bei welchen maximales oder auch minimales Aufleuchten der Gasröhre aufzufinden ist (Resonanz- und Dissonanzlagen), mehr oder weniger abnimmt: bei sehr starker Absorption ist nur noch die erste Dissonanzlage zu beobachten. Für chemische Zwecke genügt übrigens meist dieser qualitative Nachweis bezw. eine annähernde Schätzung der Höhe der Absorption; hierfür wurde von Drude[2]) ein vereinfachter Apparat angegeben, der das gewünschte Resultat in einigen Minuten liefert. — Ueber die genaue Messung des Absorptionsindex, die entsprechende Correction der Dielektricitätsconstante und überhaupt alle weiteren Einzelheiten beider Verfahren muss hier auf die angegebene Literatur verwiesen werden.

Dielektricitätsconstante und Dichte. 53. Für die Verwendung der Dielektricitätsconstante zur Discussion von Constitutionsfragen ist, analog wie wir oben (§. 6) beim optischen Brechungsexponent gesehen haben, die Vorfrage zu lösen, ob es möglich ist, die wechselnde Körperdichte zu eliminiren, insbesondere, ob der dem Lorenz'schen analoge Ausdruck $\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$ bei Aenderung der Temperatur und des Aggregatzustandes wirklich ungeändert bleibt. Die Frage ist mehrfach experimentell untersucht worden.

---

[1]) Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 282, 1897. — [2]) Drude, Ber. d. chem. Ges. **30**, 940, 1897.

Lebedew[1]) fand für Flüssigkeiten, wie Benzol, Toluol u. s. w., bei Temperaturerhöhungen von 30⁰ eine leidliche Constanz.

Weniger gute Uebereinstimmung lieferten Wasser und Alkohol.

Beim Vergleiche einer Reihe von Flüssigkeiten mit den zugehörigen Dämpfen, also bei grosser, mit Aggregatzustandsänderung verbundener Temperaturdifferenz, zeigte sich der Ausdruck, mit Berücksichtigung der Messungsschwierigkeiten, ebenfalls ziemlich constant.

Flüssigkeit.			Dampf.			
	t	$D=\frac{k+2}{k-1}\cdot d$	t	$(k-1)$ ber.	$(k-1)$ beob.	Beobachter:
Wasser	14^0	1,04	170^0	0,0014	0,0010	Lebedew
Aethylalkohol . . .	—	0,88	100^0	34	57	—
Aethylformiat . . .	—	1,26	—	57	83	—
Aethyläther . . .	7^0	1,33	—	54	45	—
—	—	—	0^0	74	74	Klemenčič
Schwefelkohlenstoff	7^0	3,53	0^0	29	29	(Wiedem. Beibl. 10, 109, 1886)
Toluol	17^0	2,77	126^0	31	43	Lebedew
Benzol	17^0	2,87	100^0	0,0026	0,0027	—

$\frac{k+2}{k-1}d = D$ geht für Dämpfe (S. 582) genügend genau über in $k - 1 = \frac{3\,d}{D}$. In der Tabelle ist D bestimmt für den flüssigen Zustand und mit diesem Werthe die Grösse $k - 1$ nach der letzten Gleichung berechnet.

Cohn[2]) maass den elektrischen Brechungsexponenten (λ in Luft $= 2{,}92$ m) von Wasser bei Temperaturen zwischen 9,5⁰ und 35,3⁰. Derselbe sank in diesem Intervalle von 8,73 bis 8,19; der Lorenz'sche Ausdruck fand sich gut constant, während die gleichzeitig geprüften älteren Ausdrücke $\frac{n^2-1}{d}$ oder $\frac{n-1}{d}$ nicht genügten.

Andererseits versagte wieder die Formel $\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$ bei den von Heerwagen[3]) angestellten Versuchen über die Dielektricitätsconstante des Wassers schon für ein Temperaturintervall von 2 bis 19⁰. Zu gleichem Resultate für Wasser gelangte Franke[4]), der seine Beobachtungen innerhalb nahezu derselben Grenzen anstellte.

Mit Ausdehnung auf ein weiteres Temperaturintervall und eine grössere Anzahl Flüssigkeiten ist endlich die Frage von Ratz[5]) behandelt worden. Die angewendete Methode war das Nernst'sche Condensatorverfahren, untersucht wurde Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform, Anilin, Amyl- und Aethylalkohol. Es ergab sich als durchgängiges Resultat, dass der Ausdruck $\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$ nicht eine Constante im strengen Sinne darstellt; sein Werth ist vielmehr eine Function der Temperatur, und zwar tritt diese Abhängigkeit von der Temperatur

---

[1]) Lebedew, Wiedem. Ann. **44**, 288, 1891. — [2]) Cohn, Wiedem. Ann. **45**, 370, 1892. — [3]) Heerwagen, Wiedem. Ann. **49**, 272, 1893. — [4]) Franke, Wiedem. Ann. **50**, 163, 1893. — [5]) Florian Ratz, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 94, 1896.

um so mehr hervor, je grösser die Dielektricitätsconstante der Substanz ist. Als Beispiel der zu erwartenden Abweichungen mögen hier nur die für Anilin ermittelten Zahlen Stelle finden:

t	k beob.	$v\left(=\frac{1}{d}\right)$ beob.	$\frac{k-1}{k+2}\cdot v = D'$	$\Delta D'$ in Proc.
0°	7,421	0,96243	0,6559	—
15°	7,031	0,97219	0,6507	— 0,96
30°	6,679	0,98684	0,6457	— 1,55
45°	6,368	0,99967	0,6413	— 2,23
60°	6,092	1,01294	0,6374	— 2,80
75°	5,859	1,02666	0,6348	— 3,00

Andererseits bleibt aber doch die Aenderung von D' für ein Intervall von 40° bei allen untersuchten Substanzen unterhalb des Betrages von 5 Proc. des Gesammtwerthes. Es folgt daraus als vorläufig endgültiges Ergebniss, dass für die gewöhnlichen Untersuchungen, wo nur geringe Temperaturunterschiede in Frage kommen, und besonders dann, wenn es sich um deutlich ausgeprägte Gesetzmässigkeiten handelt, der Ausdruck $\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$ als Constante angesehen werden kann. Sollte man unter Anwendung desselben aus geringeren Differenzen Schlüsse auf Constitutionsverschiedenheiten der Körper ziehen wollen, so bliebe natürlich stets im Einzelfalle die Frage zu entscheiden, ob und in welchem Maasse diese Differenzen durch mangelhafte Constanz des Berechnungsausdruckes verursacht sein könnten [1]).

Bewirkt man die Aenderung der Dichte nicht durch Temperatur- sondern *Druckänderung*, so lassen sich, wie aus den Versuchen von Röntgen [2]) über die Dielektricitätsconstante des Wassers und Alkohols bei Drucken bis zu 300 und 500 Atm. hervorgeht, mittelst des fraglichen Ausdruckes die Beobachtungen nicht darstellen. Zu gleichem Resultat gelangte Ratz [3]), der seine Versuche auf Aether, Benzol, Anilin, Amylalkohol und Wasser und auf Druckänderungen von 250 bis 300 Atm. ausdehnte. Die Beziehung $\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$ erwies sich als ungenügend zum Ausdrucke des Verlaufes der Dielektricitätsconstante mit dem Drucke.

Aendert man endlich die Dichte durch Herstellen von *Mischungen* verschiedener Substanzen, so ergiebt sich eine nur theilweise Constanz. Von Jahn und Möller [4]) ausgeführte Versuche an Gemischen von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Fettalkoholen zeigen bei höherem Alkoholgehalte der Mischung mangelhafte, bei geringerem (vielleicht in Folge des stattgehabten Zerfalles der Alkoholmolecülcomplexe) befriedigende Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung; grössere Abweichungen fanden sich auch bei Amylchlorid-Xylolgemischen.

---

[1]) Ueber die Zwecklosigkeit der Anwendung eines analog gebauten Ausdruckes mit wechselndem Coëfficienten, der Form $\frac{k-1}{k+x}\cdot\frac{1}{d}$, siehe Ratz a. a. O. 103. — [2]) Röntgen, Wiedem. Ann. **52**, 593, 1894. — [3]) F. Ratz, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 94, 1896. — [4]) Jahn u. Möller, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 385, 1893.

Da bei der Erörterung von Constitutionsfragen fast nur Aenderungen der Dichte durch Temperatureinflüsse in Frage kommen, so wird man, besonders im Hinblick auf die angeführten Arbeiten von Lebedew und Ratz, die Anwendung der Beziehung $\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d} = const.$ zur Ermittelung der „elektrischen Molecularrefraction" wohl rechtfertigen können.

Dielektricitätsconstante und Körperconstitution. 54. Bei der Verwendung der Dielektricitätsconstante zur Erforschung der chemischen Constitution interessirt in erster Linie die Frage, wie sich die Ergebnisse verhalten zu den bekannten Schlüssen, die man aus den Beobachtungen auf optischem Gebiete gezogen hat. Wir wollen das Resultat der bis jetzt ausgeführten Untersuchungen gleich vorweg nehmen. Es hat sich ergeben, dass der *additive Charakter*, den bei Beschränkung auf das übliche optische Verfahren die Molecularrefraction wenigstens innerhalb weiter Gebiete zeigt, *hier fast ganz zurückgedrängt ist; bei der Verwendung der elektrischen Molecularrefraction treten die constitutiven Einflüsse in stärkstem Maasse hervor.*

Sieht man ab von den mannigfachen, in rein physikalischem Interesse unternommenen Untersuchungen, die als Objecte chemisch unklar definirte Körper, wie fette Oele, Petroleum u. s. w. benutzen, so ist die Zahl der einschlägigen Beobachtungen nicht allzu gross.

Negreano[1]) untersuchte eine Reihe homologer aromatischer Kohlenwasserstoffe, Benzol, Toluol, Metaxylol, Pseudocumol, Cymol, und fand die Dielektricitätsconstante k ansteigend mit steigendem Moleculargewichte (Benzol 2,29; Cymol 2,47). Die Ausdrücke $\frac{\sqrt{k}-1}{d}$ und $\frac{k-1}{d}$ ergaben ebenfalls Anstieg mit dem Anwachsen des Moleculargewichtes, der Zahlenwerth des Ausdruckes $\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$ war hingegen für alle untersuchten Substanzen fast der nämliche.

Tomaszewski[2]) konnte an einigen aromatischen Körpern die gleiche Wahrnehmung des Ansteigens der Dielektricitätsconstante mit dem Steigen der homologen Reihe machen.

Umfangreicher ist das Beobachtungsmaterial Tereschin's[3]). Seine Untersuchungen erstrecken sich auf Fettalkohole, Formiate und Acetate der homologen Fettalkyle, Benzoate der Fettalkyle u. s. w. Er fand, im Gegensatze zu dem Befunde Negreano's und Tomaszewski's an aromatischen Kohlenwasserstoffen, in homologen Reihen der Fettkörper eine Abnahme der Dielektricitätsconstante mit wachsendem Moleculargewichte. Es ergaben sich ferner die Dielektricitätsconstanten metamerer Verbindungen verschieden:

$C_5H_{10}O_2$	k	$C_6H_{12}O_2$	k
Isobutylformiat	8,4	Amylformiat	7,7
Propylacetat	6,3	Isobutylacetat	5,8
Aethylpropionat	6,0	Aethylbutyrat	5,3

[1]) Negreano, C. R. **104**, 423, 1887. — [2]) Tomaszewski, Wiedem. Ann. **33**, 33, 1888. — [3]) Tereschin, Wiedem. Ann. **36**, 792, 1889.

Für eine Zunahme von CH_2 fand sich ein Decrement von ziemlicher Constanz:

		Methyl-	Aethyl-	Isobutyl-	Amyl-
k	Formiate	9,9	9,1	8,4	7,7
	Acetate	7,8	6,5	5,8	5,2
		2,1	2,6	2,6	2,5

Diese Arbeiten [1]) haben sämmtlich über den Zusammenhang zwischen Dielektricitätsconstante und chemischer Constitution nur wenig Aufklärung geliefert; unsere augenblickliche Kenntniss dieser Materie verdanken wir in der Hauptsache den umfassenden Untersuchungen von Landolt und Jahn [2]).

Ihre Beobachtungen erstreckten sich in erster Linie auf eine Reihe theils homologer, theils isomerer Kohlenwasserstoffe fetter und aromatischer Natur, von unzweifelhaft festgestellter chemischer Reinheit. Nachstehende Tabelle giebt die Hauptresultate.

	t	k	$\sqrt{k}$	n_α	Cauchy's A	$\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$	$P \cdot \frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$
Hexan	14,7°	1,854	1,3608	1,3761	1,3683	0,3328	28,62
Octan	14,0	1,938	1,3899	1,3987	1,3902	0,3350	38,19
Decan	14,2	1,964	1,4015	1,4088	1,4001	0,3342	47,46
Amylen	15,0	2,214	1,4836	1,3857	1,3750	0,4185	29,30
Octylen	11,5	2,191	1,4758	1,4137	1,4030	0,3864	43,28
Decylen	16,7	2,236	1,4764	1,4357	1,4246	0,3779	52,91
Benzol	12,7	2,207	1,4816	1,4988	1,4777	0,3225	25,16
Toluol	16,3	2,369	1,5410	1,4944	1,4743	0,3609	33,20
o-Xylol	13,5	2,597	1,6101	1,5040	1,4838	0,3917	41,52
m-Xylol	20,2	2,340	1,5322	1,4954	1,4755	0,3568	37,82
p-Xylol	12,8	2,245	1,4942	1,4943	1,4744	0,3363	35,65
Aethylbenzol .	15,6	2,422	1,5543	1,4948	1,4756	0,3666	38,86
Propylbenzol .	14,4	2,351	1,5333	1,4891	1,4703	0,3586	43,03
Isopropylbenzol	16,1	2,374	1,5417	1,4900	1,4718	0,3631	43,57
Mesitylen . . .	14,4	2,296	1,5157	1,4926	1,4741	0,3491	41,89
Pseudocumol .	13,6	2,417	1,5462	1,5030	1,4835	0,3607	43,28
Isobutylbenzol .	13,5	2,348	1,5309	1,4916	1,4742	0,3549	47,55
Cymol	17,2	2,230	1,4948	1,4886	1,4712	0,3383	45,33

Die in den letzten Columnen aufgeführten Werthe des elektrischen Brechungsvermögens sind übrigens nicht bloss aus den in Columne 3 angeführten Einzelbestimmungen abgeleitet, sondern Mittelwerthe aus je zwei bis drei unabhängigen, gut stimmenden Messungen von k bei verschiedener Temperatur.

Es ergiebt sich aus der Tabelle Folgendes:

Zuerst finden wir $\sqrt{k}$ bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen ziemlich angenähert gleich dem Cauchy'schen A und auch n_α, bei den ungesättigten wird die Differenz bereits grösser, bei den aromatischen sind die Unter-

---

[1]) Siehe noch: Rosa, Phil. Mag. **31**, 188, 1891. Palaz, Journ. d. Phys. **5**, 370, 1886. Cassie, Proc. Roy. Soc. 357, 1889. — [2]) Landolt u. Jahn, Berl. Ak. Ber. **38**, 727, 1892. Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 289, 1892.

schiede ganz bedeutend und erreichen unter Umständen die erste Decimale. Es deckt sich dies mit den Beobachtungen von Ratz (a. a. O.). Bei sämmtlichen von ihm untersuchten Körpern fand er $A^2 < k$.

Für ein Increment von CH_2 zeigt sich bei den normalen Paraffinen eine Zunahme der Molecularrefraction von ziemlicher Constanz, ihrer Höhe nach dem für die rothe Wasserstofflinie gefundenen Werthe nahe liegend.

	$P\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$	Differenz	$P\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	Differenz	
Pentan . .	—	—	25,297	—	Brühl's opt.
Hexan . .	28,62	—	29,704	4,407	Mittelwerth
Octan . .	38,19	2 × 4,79	38,952	2 × 4,624	für CH_2 (S. 598)
Decan . .	47,46	2 × 4,64	48,213	2 × 4,631	= 4,56

Leitet man durch Aufstellen zweier Gleichungen aus den angeführten Daten die Refractionen R für C und H ab, und berechnet mit diesen Mittelwerthen ($R_C = 4{,}42$, $R_H = 0{,}15$) die Molecularrefractionen für die Olefine, so findet sich, entsprechend den Ergebnissen der Brühl'schen optischen Untersuchungen (§. 20), ein Ueberschuss der beobachteten Molecularbrechung über die berechnete.

	$P\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$		Diff.	Increment für CH_2	$P\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}$		Diff.	
	gefunden	berechnet			gefunden	berechnet		
Amylen . .	29,30	23,60	+ 5,70	—	24,65	22,78	+ 1,88	Brühl's
Hexylen . .	—	—	—	—	29,34	27,33	+ 2,01	Mittelzahl
Octylen . .	43,28	37,76	+ 5,52	3 × 4,66	38,55	36,44	+ 2,11	(S. 603)
Decylen . .	52,91	47,20	+ 5,71	2 × 4,82	47,38	45,55	+ 1,83	$\vert=_{\alpha}$ + 1,836

Der Brechungsüberschuss für eine Aethylenbindung ist demnach gut constant, seiner absoluten Höhe nach jedoch *mehr als doppelt so gross*, als der auf die rothe Wasserstofflinie bezogene Werth. Das Increment für CH_2 ist gleich dem der Paraffine. Das Hexylen zeigte eine unaufgeklärte Abnormität in der Dielektricitätsconstante.

Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen lässt die elektrische Molecularrefraction constitutive Einflüsse viel prägnanter hervortreten, als die aus optischen Beobachtungen abgeleitete.

	$P\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$	Differenz für CH_2	$P\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	Differenz für CH_2
Benzol	25,16	—	25,93 (Brühl)	—
Toluol	33,20	8,04	30,79 "	4,86
Aethylbenzol .	38,86	5,66	35,44 "	4,65
Propylbenzol .	43,03	4,17	40,00 (L. u. J.)	4,56

Man erkennt sofort die Wirkung des Umstandes, ob die substituirende CH_3-gruppe unmittelbar mit dem Benzolkern verbunden ist, oder ob die

Substitution in der Seitenkette erfolgt; im ersten Falle ist der Werth für CH_2 bedeutend höher. Eine solche Nahewirkung des ringförmigen Kerns, und zwar gleichfalls in die Refraction steigernder Richtung, ist, wie früher (S. 622, 623) angeführt, auch auf optischem Wege von Brühl bei aromatischen Aminen und Nitrilen gegenüber den Alphenylaminen und Phenylfettsäurenitrilen nachgewiesen worden, an dem Vorhandensein derselben ist demnach nicht zu zweifeln. Wie die nebengesetzten Zahlen zeigen, genügt jedoch die optische Molecularrefraction nicht, um bei den vorliegenden Körpern, bei welchen ein Methanrest die substituirende Gruppe bildet, diesen Einfluss klar zu Tage treten zu lassen.

Das Increment für CH_2 bleibt andererseits gleich und der Höhe nach ziemlich dasselbe, wie das in der Fettreihe gefundene (Mittel 4,70), wenn bei der Substitution in der Seitenkette symmetrisch gebaute Verbindungen entstehen.

Isopropylbenzol	43,57	Isobutylbenzol	47,55
$\left(C_6H_5 . CH . \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right)$		$\left(C_6H_5 . CH_2 . CH \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right)$	
Aethylbenzol	38,86	Propylbenzol	43,03
Differenz	4,71	Differenz	4,52

Die Empfindlichkeit des elektrischen Brechungsexponenten gegenüber Verschiedenheiten in der Constitution zeigt sich besonders an stellungsisomeren Substanzen. Während nach optischer Methode hier keine oder nur geringfügige, nicht zu deutende Unterschiede in der Molecularrefraction nachzuweisen sind (vergl. §. 12, 13), ergiebt die Bestimmung der Dielektricitätsconstanten sofort wesentliche Differenzen.

		$P\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$	$P\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\cdot\frac{1}{d}$		$P\frac{n_A-1}{d}$
		Landolt und Jahn		Brühl[1])	Gladstone[2])
C_8H_{10}	o-Xylol	41,52	35,46	35,51	59,80
	m-Xylol	37,82	35,61	35,73	59,98
	p-Xylol	35,65	35,66	35,70	59,96
	Aethylbenzol	38,86	35,33	35,44	—

Die am *symmetrischsten* gebaute Paraverbindung weist die *niedrigste* Molecularrefraction auf, mit der *Abnahme der Symmetrie* des Aufbaues der Molecüle *steigt* das *Brechungsvermögen*.

Diese Auffassung findet eine wesentliche Stütze in weiteren Bestimmungen an Aethylen- und Aethylidenchlorid,

	$P\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$	$\mathfrak{M}_\alpha$ (Brühl)		$P\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$	$\mathfrak{M}_\alpha$ (Brühl)
Aethylenchlorid $ClH_2C . CH_2Cl$.	59,88	20,92	Aethylidenchlorid $H_3C . CHCl_2$.	63,04	21,08

und an isomeren Acetaten und Formiaten.

---

[1]) Brühl, Journ. f. pr. Chem. 50, 151, 1894. — [2]) Gladstone, bei Perkin, Journ. chem. soc. 69, 1152, 1896. Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 652, 1896.

	$P\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$		$\mathfrak{M}_\alpha$
	Landolt u. Jahn	Tereschin	Brühl
Aethylformiat	58,04	58,50	17,93
Methylacetat	54,31	54,59	18,03
Amylformiat	—	91,70	31,66
Isobutylacetat . . .	—	81,59	31,20

	$P\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$	
	Landolt u. Jahn	Tereschin
Isobutylformiat	79,13	82,27
Propylacetat.	73,57	73,11
Propylformiat	70,38	—
Aethylacetat	62,48	—

Auch hier zeigen die symmetrischer gebauten Körper, die Aethylenverbindung und die Acetate, die niedrigere Refraction; bei der optischen Untersuchung gelangen, wie einige beigesetzte Zahlen darthun, derartige Constitutionsunterschiede nur unvollkommen zur Wahrnehmung[1]).

Eine eigenthümliche, von den Erfahrungen auf optischem Gebiete ganz abweichende Erscheinung zeigte sich endlich in der homologen Reihe der Fettalkohole. Während das Brechungsincrement der Alkohole für einen Zuwachs von CH_2, auf die rothe Wasserstofflinie bezogen, vollkommen gleich ist dem aus den Kohlenwasserstoffen, Estern und dergleichen abgeleiteten, findet sich, bei Verwendung des dispersionsfreien Brechungsexponenten, dasselbe von gerade *dreifach höherem Werthe.*

	$\sqrt{k}$	Cauchy's A	$P\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$	Differenz für CH_2	$P\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	Differenz für CH_2
Methylalkohol .	5,496	1,3216	36,53	—	8,173	—
Aethylalkohol .	5,248	1,3527	51,53	$3\times5{,}00$	12,663	4,49
Propylalkohol .	4,629	1,3762	64,79	$3\times4{,}42$	17,383	4,72
Isobutylalkohol	4,287	1,3865	73,43	$3\times4{,}55$	22,040	4,66
Isoamylalkohol	4,041	1,3978	90,48	$3\times4{,}02$	26,598	4,56

Ebenso sind bemerkenswerth die bei dieser Körpergruppe auftretenden enormen Unterschiede zwischen A und $\sqrt{k}$.

[1]) Weegmann (Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 263, 1888) hat an den isomeren Halogeniden des Aethylens und Acetylens vermittelst — allerdings sehr genauer — optischer Messung durchgängig das gleiche Resultat gefunden; die Unterschiede sind jedoch ihrer Höhe nach unbedeutend und bei geringerer Sorgfalt leicht zu übersehen. Zahlen s. S. 593.

Diese Untersuchungen wurden dann durch Jahn und Moeller[1]) ausgedehnt auf eine Anzahl organischer Halogenide der fetten und aromatischen Reihe. Auch bei diesen Körpern finden sich die Einflüsse der Constitution stark hervortretend.

Stellungsisomere Halogenide zeigen, auf H_α bezogen, gleiche, bei Verwendung des dispersionsfreien Brechungsexponenten jedoch ganz verschiedene Molecularrefraction.

	$P\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$	$\mathfrak{M}_\alpha$		$P\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$	$\mathfrak{M}_\alpha$
Amylchlorid (primär)	78,27	30,03	Benzylchlorid . . .	75,14	35,36
„ (tertiär)	90,11	29,95	Chlortoluol	68,68	35,46

Ferner ist die Grösse des Zuwachses, den die Molecularrefraction für unendlich grosse Wellen durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch ein Halogenatom erleidet, vollständig abhängig von der Constitution des Molecüls; bei Anwendung der optischen Methode treten diese Unterschiede viel undeutlicher, zum Theil gar nicht, hervor.

	$P\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$	$\mathfrak{M}_\alpha$		$P\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$	$\mathfrak{M}_\alpha$
Amylchlorid .	78,27	30,03	Chlortoluol . .	68,68	35,46
Pentan	23,90	25,30	Toluol	33,20	30,78
Differenz	54,37	4,73	Differenz	35,48	4,68
Benzylchlorid .	75,14	35,36	Chlorbenzol . .	61,22	31,05
Toluol	33,20	30,78	Benzol	25,16	25,92
Differenz	41,94	4,58	Differenz	36,06	5,13

Die Bestimmung der Dielektricitätsconstante einiger homologen Fettsäuren ergab für das Increment CH_2 annähernd den gleichen Brechungszuwachs, den Landolt und Jahn (l. c.) bei den Kohlenwasserstoffen gefunden hatten. —

Im Widerspruch mit der durch diese Untersuchungen unzweifelhaft festgestellten constitutiven Natur der Dielektricitätsconstante machte Thwing[2]) den von vorneherein wenig aussichtsvollen Versuch, die letztere ohne Rücksicht auf die Constitution der Körper, als eine einfache Function der Dichte und der procentischen Zusammensetzung der Substanzen darzustellen. Die von ihm an einer Reihe der verschiedensten chemischen Körper, fetten Alkoholen Säuren und Aldehyden, aromatischen Aldehyden, Ketonen, Nitroverbindungen u. s. w. gemessenen Dielektricitätsconstanten drückt er aus durch die Formel

$$k = \frac{d}{P}\left(a_1 k_1 + a_2 k_2 + \ldots.\right),$$

wo d die Dichte der Substanz, P das Moleculargewicht, $a_1\, a_2$ die Anzahl der einzelnen Atome, $k_1\, k_2$ die auf die einzelnen Atome entfallenden An-

[1]) Jahn u. Moeller, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 385, 1893. — [2]) Thwing, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 286, 1894.

theile der Dielektricitätsconstante bedeuten. Die Werthe für $k_1 k_2$ u. s. w. werden aus einfachen Verbindungen in üblicher Weise abgeleitet; führt man diese Constanten dann in die obige Formel ein, so zeigt die so berechnete Dielektricitätsconstante leidliche Uebereinstimmung mit der beobachteten, wenn der Körper in seinem Aufbau von demjenigen der zur Ermittelung der Constanten benutzten Verbindungen sich nicht wesentlich unterscheidet; für Körper abweichender Constitution hingegen ergiebt die einfache Summation, wie vorauszusehen, enorme Unterschiede.

Drude[1]) endlich hat zur Erörterung von Constitutionsfragen bis jetzt hauptsächlich die von ihm entdeckte anomale elektrische Absorption der organischen Körper (S. 653) herangezogen. Durch Untersuchung einer grossen Reihe (141) von Substanzen stellte er die wichtige Thatsache fest, dass, mit Ausnahme des Wassers, alle *hydroxylhaltigen Flüssigkeiten anomale elektrische Absorption* besitzen, die *hydroxylfreien* dagegen im Allgemeinen *nicht*. Für feste Körper, die sich nach den von Drude angegebenen Methoden gleichfalls untersuchen lassen, besteht diese Regel zuweilen, jedoch nicht immer. *Die elektrisehe Absorption zeigt sich mithin als eine im hohen Grade constitutive Eigenschaft.*

Die Höhe der Absorption erscheint in gewissem Sinne abhängig von dem Molekulargewicht; sie nimmt z. B. in der homologen Reihe der fetten Alkohole mit wachsendem Kohlenstoffgehalt zu, bei den fetten Säuren ab.

Absorptionsindex $\varkappa$	Methyl-	Aethyl-	Propyl-	Butyl-	Amyl-Alkohol
	0,08	0,21	0,41	0,45	0,43
	Ameisen-	Essig-	Propion-	Butter-	Valerian-Säure
	0,08	0,07	0,03	$<0,02$	$<0,02$

Der angeführte Zusammenhang zwischen Hydroxylgruppe und Absorption wurde von Drude dann auch benutzt, um tautomere Körper, ähnlich wie dies Brühl[2]) vermittelst der Molekularrefraction gethan hat, auf das Vorhandensein der Gruppe HC.C=O oder C=C(OH), also der Keto- oder Enolform zu prüfen. Er fand hierbei, ganz in Uebereinstimmung mit den Brühl'schen Resultaten, z. B. für den Acetessigester und den Malonsäureester keine Absorption, also die Ketoform, während andererseits Derivate dieser Körper mit negativen Substituenten (Oxalessigsäureäthylester, Oxalpropionsäureäthylester, Oxymethylenacetessigester, Benzoylacetessigsäureäthylester, Oxymethylenmalonsäureester) ganz im Sinne des Claisen'schen[3]) Satzes über die enolisirende Wirkung der Acyle und ebenfalls conform den Brühl'schen Messungen (a. a. O.) an ihrer starken Absorption als Enolformen erkannt werden konnten. — Ebenso wurde, zum Theil mit Erfolg, versucht, etwaige mit Temperaturänderung einhergehende Umwandlung beider Formen in einander, durch die alsdann eintretende Verschiebung des Absorptionsindex zu verfolgen.

Einzelne Ausnahmen von den angeführten Regelmässigkeiten fehlen natürlich nicht; insbesondere scheinen Kleinheit der Dielektricitätsconstante, Vorhandensein ungesättigter Gruppen, überhaupt complicirter Bau des Moleküls Abweichungen herbeizuführen, deren nähere Ursachen noch der Aufklärung bedürfen.

---

[1]) Drude, Ber. d. chem. Ges. **30**, 940, 1897; Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 308, 318, 1897. — [2]) Brühl, Journ. f. pr. Chem. (N. F.) **50**, 119, 1894, vergl. auch oben S. 648. — [3]) Claisen, Ber. d. chem. Ges. **25**, 1763, 1892. Ann. d. Chem. **277**, 206, 1893.

55. Die bisherigen einschlägigen Untersuchungen erstrecken sich, wie wir sahen, auf einen immerhin beschränkten Kreis von Substanzen, dennoch haben dieselben genügt, um die Fortpflanzung der elektrostatischen Fernwirkung, die Verzögerung der elektrischen Wellenbewegung als eine in hervorragendem Sinne von der Constitution abhängende Eigenschaft der Körper erkennen zu lassen. Die schwierige Handhabung der Methoden war bis jetzt einer weiteren Entwickelung des Gegenstandes wenig förderlich; nachdem diesem Mangel durch die von Nernst und Drude angegebenen Verfahren abgeholfen ist, wird die Beschaffung eines möglichst umfangreichen Beobachtungsmaterials die dankbare Aufgabe der nächsten Zeit bilden. Wir dürfen hoffen, dass ein eingehendes Studium des Verhaltens der Körper nach dieser Richtung hin uns tiefere Einblicke in die Constitution derselben und in moleculartheoretische Fragen überhaupt gewähren wird, als es die rein optischen Methoden, trotz aller auf ihre Ausbildung und Anwendung gelegter Sorgfalt, bis jetzt zu thun im Stande waren.

Siebentes Capitel.

Beziehungen zwischen der chemischen Natur und den Spectren einfacher und zusammengesetzter Körper.

Von

Prof. Dr. Gerhard Krüss

und

Dr. Hugo Krüss.

Zwischen der chemischen Natur der Elemente und ihren Emissionsspectren besteht ein Zusammenhang, der, wenn auch im Einzelnen noch nicht sicher erkannt, sich doch nicht wegleugnen lässt. Ebenso kennen wir zwischen der Zusammensetzung und den Absorptionsspectren zusammengesetzter Verbindungen Beziehungen, welche zeigen, dass auch die spectralen, gleich anderen physikalischen Eigenschaften der Körper abhängig sind von der chemischen Natur der Letzteren. Dieses geht schon aus den Anschauungen über Bau und Bewegung der Molekel hervor, denn die Molekel chemisch verschiedener Körper befinden sich bei physikalisch gleichen Bedingungen in verschiedenen Zuständen innerer Molecularbewegung.

Mit dem Begriffe innere Molecularbewegung bezeichnen wir bekanntlich alle Bewegungen, welche die Molekel der Körper, sowie die in denselben enthaltenen Atome durch eigene Schwingungen oder Rotationen ausführen. Die innere Molecularbewegung wird unterschieden von der translatorischen Wärmebewegung, welche im Besonderen die Molekel der Gase geradlinig fortschreitend durch den Raum führt. Die Gesetzmässigkeiten, welche letztere Bewegungen beherrschen, sind durch die Principien der „kinetischen Gastheorie“ rechnerisch im ausgedehntesten Maasse ergründet worden. Der Erforschung, in welcher Weise die innere Molecularbewegung eines Körpers durch seine Molecularkräfte beeinflusst wird, ist ein Theil der im kommenden Abschnitt beschriebenen Studien gewidmet.

Die Annahme, dass die Molekeln einer Substanz überhaupt eine innere Bewegung besitzen, hat sich durch Aufstellung der Undulationstheorie des Lichtes als nothwendig ergeben; durch diese Annahme haben wir erst eine genügende Erklärung für die verschiedenen Eigenschaften der Körper, welche bei ihrem Verhalten gegen das Licht zu Tage treten, gefunden. Nach der Undulationstheorie erfüllt der Träger des Lichtes, der Aether, alle Räume zwischen den Molekeln und Atomen und ist durch die innere Molecularbewegung der Körper gezwungen, in gleich schnellen und gleich grossen Schwingungen sich zu bewegen, aus welchen die Bewegungen der Molekeln selbst bestehen. Es ist deshalb auch berechtigt, wenn wir die Aetherschwingungen, welche in uns den Eindruck des Lichtes hervorrufen, auf dem Wege der Spectralanalyse untersuchen, um Aufschluss über den Bau der Molekel, welcher die Schnelligkeit und Grösse der inneren Molecularbewegung bedingt, zu erlangen.

Das Studium der Emissionsspectren scheint uns in der That hierüber einigen Aufschluss zu geben, denn die Lagerung der Linien innerhalb des Spectrums eines Elementes, oder eines als Element bezeichneten

Körpers, sowie die Beziehungen zwischen den Spectren verwandter Elemente lassen beachtenswerthe Gesetzmässigkeiten erkennen.

Auch die Absorptionsspectren, im Besonderen diejenigen organischer Verbindungen weisen Gesetzmässigkeiten auf, welche abhängig sind von der Zusammensetzung der Substanz. Es kann nämlich nach der Erklärung, welche nicht nur für die Entstehung der Fraunhofer'schen Linien, sondern für die aller Absorptionserscheinungen Gültigkeit besitzt, jeder Körper, wenn Licht auf ihn fällt, nur diejenigen Schwingungen aus den Aetherwellen seiner Umgebung aufnehmen, mit welchen seine Molecüle bei der betreffenden Temperatur selbst zu schwingen im Stande sind. Diese Schwingungen werden von uns im Spectrum als Absorptionen, z. B. als Absorptionsstreifen, beobachtet, d. h. das Licht von der Wellenlänge der Molecularschwingungen der Substanz wird von Letzterer zurückgehalten. Mit gesetzmässiger Aenderung in der Zusammensetzung beispielsweise einer organischen Verbindung wird sich die Molecularschwingung ihrer Molekel und somit auch die Lage der Absorptionen im Spectrum gesetzmässig verändern. Das sind in Kürze die theoretischen Betrachtungen, welche vielleicht geeignet sind, die Nothwendigkeit des Vorhandenseins von Beziehungen zwischen der chemischen Natur und dem Spectren der Körper erkennen zu lassen.

1. Emissionsspectren.

Die Anschauung, dass Veränderungen im Spectrum eines Körpers allein durch die Versuchsbedingungen des Druckes und der Temperatur beherrscht werden, ist früher von den hervorragendsten Physikern vertreten worden[1]). Dass Temperatur und Druck in der That die tiefgreifendsten Aenderungen im Spectrum eines Körpers hervorbringen können, ist unter den verschiedensten Versuchsbedingungen durch die Arbeiten von Franke[2]), von Frankland und Lockyer[3]), Lippich[4]), Ciamician[5]), Cazin[6]), Schuster[7]) und Anderen erwiesen worden.

Arbeiten der letzten zehn Jahre haben ohne Zweifel dargethan, dass mit wechselndem Druck und wechselnder Temperatur der Bau der Molekel einer dampfförmigen Verbindung ein verschiedener sein kann; es haben Dampfdichte-Bestimmungen von Verbindungen und Elementen, welche bei den verschiedensten Temperaturen ausgeführt wurden, gezeigt, dass complicirtere Molekel mit steigender Temperatur in einfachere zerfallen können, bis dieselben einen Bau besitzen, welcher weiterer Steigerung der Temperatur und eventueller Verminderung des Druckes Widerstand leistet.

Wenn also ein Körper bei Temperaturzunahme vom festen oder flüssigen Zustand in den dampfförmigen übergeht und in diesem bei weiterer Zufuhr von Wärme eventuell noch dissociirt wird, so zieht die Aenderung des Molecularbaues stets Aenderungen im Spectrum nach sich.

---

[1]) Zöllner, Pogg. Ann. **142**, 88 (1871); Wüllner; Wied. Ann. **8**, 590 (1879). — [2]) Proc. R. S. **16**, 419 (1868). — [3]) Proc. Roy. Soc. **17**, 453 (1869). — [4]) Pogg. Ann. **139**, 465 (1870). — [5]) Wien. Ber. **78** [2], 867 (1878). — [6]) La spectroscopie, p. 88. — [7]) Rep. of the Brit. Ass. **1880**, 275.

So unterscheiden wir jetzt nach Lockyer[1]) fünf principiell verschiedene Gattungen von Spectren:

1. Continuirliches Spectrum von Roth bis Blau,
2. Continuirliches Spectrum im Roth,
3. Continuirliches Spectrum im Blau,
4. Bandensprectrum,
5. Linienspectren.

Wir kennen eine grosse Reihe von Verbindungen, welche bei gesteigerter Erhitzung alle fünf Arten von Spectren aufweisen und es verdient hervorgehoben zu werden, dass bei der Temperatur, bei welcher beispielsweise das Bandenspectrum in das Linienspectrum übergeht, bei einer Reihe von Elementen auch auf anderem Wege Veränderungen im Molecularbau nachgewiesen wurden. So ändert sich bei der Temperatur, bei welcher das Bandenspectrum des Schwefels in das Linienspectrum umschlägt, auch die Dampfdichte dieses Elementes.

Eine Veränderung im Molecularbau eines Körpers, welcher eine Aenderung der inneren Molecularbewegung entspricht, hat also auch eine Aenderung der von dieser ausgehenden Wellenbewegung des Aethers und somit Aenderung des Spectrums ein und derselben Substanz zur Folge. Diese Thatsache wurde zuerst durch die grundlegenden Arbeiten von Bunsen und Kirchhoff präcisirt und aus ihr dürfen wir folgern, dass auch die Spectralanalyse uns Mittel in die Hand giebt, bei richtiger Versuchsanordnung die Dissociation der Molekel mit steigender Temperatur zu verfolgen. Sollen dagegen die Gesetzmässigkeiten, welche die Beziehungen zwischen der chemischen Natur und den Emissionsspectren der Elemente beherrschen, frei von den Einflüssen des Druckes und der Temperatur ergründet werden, so dürfen wir nur auf die gewöhnlichen Linienspectren der Elemente Rücksicht nehmen. Wie H. Kayser[2]) treffend sagt, können sich, erst wenn wir die Verhältnisse eines stark verdünnten Dampfes bei hoher Temperatur vor uns haben, die Eigenschwingungen der Atome bei relativ seltenen Zusammenstössen voll entwickeln, und wenn auch bei einem Zusammenstosse andere Schwingungen angeregt werden sollten, so sind sie rasch verklungen, lange bevor ein neuer Stoss sie wieder anregt. Das Spectrum besteht daher aus einzelnen scharfen, hellen Linien, deren Schwingungszahl den Schwingungen der chemischen Atome entspricht. Dieses ist das Linienspectrum oder nach Plücker das Spectrum „Zweiter Ordnung“ [3]).

Gesetzmässige Lagerung der Linien innerhalb des Spectrums eines Elementes. Die Linienspectren bestehen zumeist aus einer ziemlich grossen Anzahl heller Linien, woraus hervorgeht, dass die durch Bewegung das Spectrum erzeugenden Atome Schwingungen verschiedener Wellenlänge gleichzeitig ausführen, oder doch in so kurzen Zeitintervallen nacheinander, dass die entsprechenden verschiedenen hellen Linien dem Auge gleichzeitig im Spectrum erscheinen. Es ist nun wiederholt versucht worden, die Lage der Linien zu einander in einen gesetzmässigen Zusammenhang zu bringen und man hat die Wellenlängen der Linien mit einander verglichen wie jene von Obertönen eines Grundtones,

---

[1]) Studien zur Spectralanalyse, 116. — [2]) Spectralanalyse, 98. — [3]) Zum Unterschied vom Spectrum „Erster Ordnung“ oder Bandenspectrum.

indem man annahm, dass die Schwingungen der Atome in der Molekel demselben Gesetze gehorchen, wie die Schwingungen einer Saite, d. h. dass die einzelnen Schwingungen im Verhältniss ganzer Zahlen zu einander stehen und ganze Multipla einer Grundschwingung sind. Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate bilden keines Falles eine vollständig richtige Erkenntniss der Wahrheit, jedoch zum Theil wohl eine Annäherung an dieselbe.

Lecoq de Boisbaudran[1]) wies zuerst auf eine Reihe ziemlich einfacher Beziehungen zwischen den Wellenlängen verschiedener Linien ein und desselben Körpers hin, ohne die Grösse der Wellenlängen als Vielfache einer Grundschwingung zu betrachten; dieses geschah zuerst durch G. J. Stoney[2]), welcher die Schwingungen der Linien $H_\alpha = 656{,}39$[3]), $H_\beta = 486{,}21$ und $H_\gamma = 410{,}24$ als 20., 27. und 32. Obertonschwingungen einer Grundbewegung von 0,013 127 714 mm Wellenlänge betrachtete. Es sind dieses die 3 Sonnenlinien *C*, *F* und *h*, jedoch lassen sich die neben der Fraunhofer'schen Linie *G* liegende Wasserstofflinie $H_\gamma = 434{,}1$, sowie die von H. W. Vogel[4]) im Ultraviolett aufgefundenen Linien des Wasserstoffs schon nicht mehr als Obertöne auf eine Wellenlänge von 0,013 127 714 mm beziehen.

Auf ähnliche harmonische Beziehungen wie zwischen den drei Wasserstofflinien Stoney's wurde in den Spectren des Natrium, Strontium, Wismuth, Calcium, Thallium, Cadmium und des Goldes durch Mascart[5]), Soret[6]) und Schuster[7]) hingewiesen. Wenn auch stets nur einige Linien aus dem Spectrum dieser Elemente sich einer gewissen Gesetzmässigkeit zu fügen scheinen, so ist es doch bemerkenswerth, dass eine Reihe derartiger Beziehungen gefunden wurden, und dass die aus den Grundwellen als Obertonschwingungen berechneten Wellenlängen der betreffenden Linien mit den beobachteten zum Theil sehr gut übereinstimmen. Dieses ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Linien des	Wellenlänge der Grundschwingung in mm	Ordnungszahl des Obertones	Hieraus berechnete Wellenlänge der Linie	Beobachtete Wellenlänge	Differenz	Wellenlänge gemessen durch
Wasserstoff	0,013127714	20	656,386	656,393	+ 0,007	Ångström
„	„	27	486,212	486,211	— 0,001	„
„	„	32	410,241	410,237	— 0,004	„
Magnesium	0,0103634	20	518,17	518,30	+ 0,13	„
„	„	27	383,83	883,80	— 0,03	Liveing u. Dewar
„	„	31	334,30	333,40	— 0,90	
Cadmium	0,0107528	20	537,71	537,70	— 0,01	Huggins
„	„	23	467,51	467,65	+ 0,14	Mascart
„	„	27	398,25	398,56	+ 0,31	„
„	„	31	346,86	346,45	— 0,41	„

[1]) Compt. rend. 1869 und 1870. — [2]) Phil. Mag. [4] **41**, 291 (1871). — [3]) Milliontel Millimeter der Wellenlänge. — [4]) Ber. d. Berl. Akad. **1879**, 586 u. **1880**, 193. — [5]) Compt. rend. **1869**, 337. — [6]) Phil. Mag. [4] **42**, 464 (1871.) — [7]) Anhang zu Roscoë's Spectralanalyse.

Diese Beobachtungen hatten eine Reihe ähnlicher Untersuchungen zur Folge, von denen diejenige von J. J. Balmer besonders hervorzuheben ist. Balmer gelang es, nicht nur für die drei schon von Soret discutirten Wasserstofflinien, sondern für alle Linien dieses Elementes eine einfache harmonische Beziehung aufzufinden. Unter Zugrundelegung der Wellenlängen von vier Wasserstofflinien, wie dieselben von Ångström bestimmt waren, berechnete Balmer einen gemeinschaftlichen Faktor, der zu den Wellenlängen in möglichst einfachen Zahlenverhältnissen steht. Die gefundene Formel lautet:

$$\left(h = 3645{,}6\ \frac{mm}{10^7}\right).$$

Balmer nennt diesen Werth die Grundzahl des Wasserstoffes und zeigt, wie sich die Wellenlängen der vier ersten Wasserstofflinien nun dadurch ergeben, dass die Grundzahl $h = 3645{,}6$ der Reihe nach mit den Coëfficienten $^9/_5$, $^4/_3$, $^{25}/_{21}$ und $^9/_8$ multiplicirt wird[1]). Scheinbar bilden diese vier Coëfficienten keine gesetzmässige Reihe; sobald man aber den zweiten und den vierten durch vier erweitert, stellt sich die Gesetzmässigkeit her, und die Coëfficienten erhalten zum Zähler die Zahlen 3^2, 4^2, 5^2, 6^2 und zum Nenner eine je um vier kleinere Zahl. Die vier eben genannten Coëfficienten scheinen nach Balmer zwei Reihen anzugehören und zwar so, dass die zweite Reihe die Glieder der ersten noch einmal aufnimmt; hiernach lautet der allgemeine Ausdruck für die Coëfficienten, mit welchem die Grundzahl des Wasserstoffs zu multipliciren ist, $\frac{m^2}{m^2 - n^2}$, wobei m und n stets ganze Zahlen sind.

Für $n = 1$ erhält man die Reihe $^4/_3$, $^9/_8$, $^{16}/_{15}$, $^{25}/_{24}$ u. s. w.; für $n = 2$ die Reihe $^9/_5$, $^{16}/_{12}$, $^{25}/_{21}$, $^{36}/_{32}$, $^{49}/_{45}$, $^{64}/_{60}$, $^{81}/_{77}$, $^{100}/_{96}$ u. s. w. In dieser zweiten Reihe ist ja das zweite Glied schon in der ersten Reihe, aber hier in abgekürzter Form enthalten.

Führt man mit diesen Coëfficienten und der Grundzahl 3645,6 die Berechnung der Wellenlängen aus, so erhält man folgende Zahlen in 10^{-7} Millimetern für dieselben:

Bezeichnung der Linie	Quotient	Berechnete Wellen-länge	Wellenlänge gemessen von Ångström	Differenz
$H\alpha$ (*C*—Linie)	$^9/_5\,h$	6562,08	6562,10	+ 0,02
$H\beta$ (*F*—Linie)	$^4/_3\,h$	4860,8	4860,74	— 0,06
$H\gamma$ (vor *G*)	$^{25}/_{21}\,h$	4340,0	4340,1	+ 0,10
$H\delta$ (*h*—Linie)	$^9/_8\,h$	4101,3	4101,2	— 0,10

Die Abweichung der Formel von der Ångström'schen Beobachtung beträgt also im ungünstigsten Falle noch nicht $^1/_{40000}$ der Wellenlänge, eine Abweichung welche wohl innerhalb der Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler liegt. Von Interesse ist, dass Balmer aus seiner Formel

[1]) Notiz über die Spectrallinien des Wasserstoffs, Wied. Ann. der Phys. und Chem. **261**, 80.

die Wellenlängen einer Reihe damals noch nicht bekannter, beziehungsweise noch nicht gemessener Wasserstofflinien im Violett und Ultraviolett des Spectrums im Voraus berechnete, und dass fast genau an den bezeichneten Stellen von Huggins und H. W. Vogel entsprechende Wasserstofflinien gefunden wurden. Die Wellenlängen derselben wurden kürzlich ferner auch von Müller und Kempf, sowie von Cornu gemessen und in grosser Uebereinstimmung mit den von Balmer vorausberechneten ermittelt. Die Balmer'sche Grundzahl für Wasserstoff variirt nur um Geringes, je nach dem man der Berechnung derselben die von Ångström[1]), Cornu[2]) oder Müller und Kempf[3]) gemessenen Werthe für die Wellenlängen der Linien[4]) zu Grunde legt.

Man erhält aus den Messungsresultaten

von	für Wasserstoff die Grundzahl
Ångström	3645,6
Cornu[5])	3645,42
Müller und Kempf[5]) . . .	3646,205

Die grösste Anzahl von Wasserstofflinien wurde von Cornu gemessen; es zeigen die erhaltenen Werthe folgende vorzügliche Uebereinstimmung mit dem nach Balmer's Formel berechneten:

Linie	m	Nach der Formel $\lambda = 3645{,}42 \cdot \frac{m^2}{m^2 - 2^2}$ berechnet	Von Cornu beobachtet	Differenz
$H\alpha$	3	6561,8	6562,1	+ 0,3
$H\beta$	4	4860,6	4860,7	+ 0,1
$H\gamma$	5	4339,8	4339,5	— 0,3
$H\delta$	6	4101,1	4101,2	+ 0,1
$H\varepsilon$	7	3969,5	3969,2	— 0,3
$H\varsigma$	8	3888,4	3888,1	— 0,3
$H\eta$	9	3834,8	3834,9	+ 0,1
$H\vartheta$	10	3797,3	3797,3	∓ 0,0
$H\iota$	11	3770,0	3769,9	— 0,1
$H\varkappa$	12	3749,6	3750,2	+ 0,6
$H\lambda$	13	3733,8	3734,1	+ 0,3
$H\mu$	14	3721,1	3721,1	— 0,3
$H\nu$	15	3711,4	3711,2	— 0,2

Bemerkenswerth ist, dass das von Hasselberg[6]) gemessene „Zweite Wasserstoffspectrum“ zu der Balmer'schen Formel in keinem irgendwie

[1]) Pogg. Ann. **94**, 141 (1855); **123**, 489 (1864); **144**, 300 (1872). — [2]) Journal de physique (2) V, 341. — [3]) Public. Astrophys. Observat. Potsdam V. — [4]) Die geringen Verschiedenheiten zwischen den von den drei Autoren erhaltenen Wellenlängen sind veranlasst durch geringe, nachträglich constatirte Unterschiede der angewandten Maassstäbe. — [5]) H. W. Vogel, Spectralanalyse I, 335. — [6]) Mémoires de l'Academie des sciences de St. Petersbourg, Jahrg. 1882.

nachweisbaren Zusammenhang steht. Unter gewissen Verhältnissen des Druckes und der Temperatur scheint der Wasserstoff sich also derart zu verändern, dass das Gesetz der Bildung seiner Spectrallinien ein vollständig anderes wird. Auf alle Fälle ist nach obigen Untersuchungen das Auftreten der Linien in den Spectren der Elemente ein gesetzmässiges und wird durch die chemische Natur der Elemente beherrscht; Letzteres ist noch klarer aus den im folgenden Abschnitte dargelegten Beziehungen ersichtlich. Diese Gesetzmässigkeit ist bis jetzt am besten im Wasserstoffspectrum erforscht, denn die Linien dieses Elementes wurden genauer gemessen, als die anderen Elemente. Sollte es gelingen, auch für andere Elemente ähnlich wie durch Balmer für den Wasserstoff die entsprechenden Grundzahlen ihrer Spectrallinien zu finden, so werden sicherlich durch irgend eine Function ausdrückbare Beziehungen zwischen diesen Grundzahlen und den entsprechenden Atomgewichten der Elemente erkennbar sein[1]). Die Auffindung richtiger Grundzahlen für die Elemente erfordert zunächst eine genaueste Revision und Wellenlängenbestimmung der den einzelnen Grundstoffen zukommenden Linien, da die bisherigen Messungen, welche von verschiedenen Forschern ausgeführt wurden, zum Theil zu differirende Werthe ergeben haben, um eine sichere Rechnung darauf gründen zu können.

Beziehungen zwischen den Spectren chemisch verwandter Elemente. Wenn die Emissionsspectren der Elemente in einer, wenn auch noch nicht sicher erforschten, gesetzmässigen Beziehung zu der Grundbewegung, Grundschwingung der Elementaratome, stehen, so würde die Annahme, dass die kleinsten Theilchen chemisch verwandter Elemente einander ähnliche Grundbewegungen ausführen, den Schluss nach sich ziehen, dass auch die Spectren chemisch verwandter Elemente unter einander deutliche Homologien und gesetzmässige Beziehungen in der Lage ihrer einzelnen Linien erkennen lassen müssen. Dieses ist in der That der Fall bei einer ganzen Reihe von Emissionsspectren, und es liegt die Vermuthung nahe, dass in den Fällen, in denen Homologien zwischen den Spectren verwandter Elemente bis jetzt noch nicht aufgefunden werden konnten, diese Spectren unter physikalisch zu verschiedenen Bedingungen untersucht wurden.

Mitscherlich war wohl der Erste, welcher auf derartige Gesetzmässigkeiten hinwies, indem er auf die Aehnlichkeit der Spectren des Zinks und des Cadmiums aufmerksam machte. Nach Mitscherlich untersuchte Lecoq de Boisbaudran[2]) in ausführlicher vergleichender Weise die Spectren der Alkalien und alkalischen Erden und kam zu dem Schluss, dass die Linien dieser Spectren mit wachsendem Atomgewicht der Elemente mehr und mehr nach der rothen Seite des Spectrums verschoben werden. Lecoq wies zunächst auf die grosse Aehnlichkeit der Formen, der gegenseitigen Lagerung und Anzahl der Lichtbanden und Linien in den Spectren des Kaliums und Rubidiums hin. In der That bestehen auffällige Beziehungen zwischen den Banden dieser beiden Spectren, denn der Coëfficient, mit welchem man die Wellenlänge eines Kaliumstreifens multipliciren muss, um die Lage des entsprechenden Rubidiumstreifens zu erhalten, schwankt nach Lecoq nur zwischen 1,056 und

---

[1]) Siehe J. Balmer, l. c. — [2]) Compt. rend. 69, 445; 69, 606; 69, 657 (1869).

1,063. Aehnliche Beziehungen sind zwischen den Spectren des Cäsiums und Rubidiums, sowie denjenigen der Chloride der alkalischen Erden zu erkennen.

G. Ciamician[1]) zeigte nun, dass eine Aehnlichkeit zwischen den Spectren chemisch verwandter Elemente in sehr vielen Fällen existirt; allerdings führten seine Untersuchungen zum Theil zu anderen Resultaten, als diejenigen von Lecoq de Boisbaudran. Ciamician theilt mit Rücksicht auf die Anzahl und Lage der Linien in den Emissionsspectren der Elemente letztere in folgende Gruppen[2]):

1. **Gruppe der Alkalimetalle** (Cs, Rb, K, Na). Das Spectrum dieser Gruppe ist charakterisirt durch zwei scharfe, stark leuchtende Doppellinien. Vollständig entwickelt ist das Spectrum dieser Gruppe beim Rubidium, während beim Kalium sich die zwei blauen Linien nach Ciamician auf eine Einzige reduciren. Beobachtet man das Kaliumspectrum jedoch mit einem Apparat mit sechs Prismen, so erscheint auch die blaue Kaliumlinie doppelt.

Beim Cäsium fallen nach Ciamician die zwei rothen Linien ins Ultrarothe, beim Natrium die violette Linie wahrscheinlich ins Ultraviolette und daher sind diese Linien unter Benutzung gewöhnlicher Hülfsmittel nicht sichtbar. Nach H. W. Vogel's Berechnung, welche nach später zu erwähnenden Principien vorgenommen wurde, besitzt die unsichtbare Cäsiumlinie eine mittlere Wellenlänge von $\lambda = 819$ und es ist höchst bemerkenswerth, dass Abney im Ultraroth von Phosphorescenzspectren Sonnenlinien angiebt, deren Lage mit derjenigen der Cäsiumlinien zusammen zu fallen scheinen.

Aus den Spectren der Alkalien schliesst Ciamician ferner, dass der Sprung von Kalium zu Natrium ein viel grösserer ist, als von Kalium zu Rubidium, dass somit das Rubidium der nächste Verwandte des Kaliums ist, was auch mit dem chemischen Verhalten dieser Elemente in Einklang zu bringen ist.

Das Lithium schliesst Ciamician seinem Spectrum nach von der Reihe der Alkalien aus und fügt es in die Gruppe des Bleies ein. Letzteres scheint ebenso bedenklich zu sein, wie es natürlich erscheint, dass das Lithium sich analog wie die anderen Elemente der ersten Reihe des periodischen Systemes verhält. Von diesen wissen wir, dass sie eine Ausnahmestellung einnehmen und sich in vielen Beziehungen anders verhalten, wie die anderen Glieder der zugehörigen Gruppen des Systemes. Hiernach scheint es natürlich, dass das Lithium sich nicht nur in analytischer, sondern auch in spectralanalytischer Beziehung anders verhält als die Alkalien, ohne dass wir aus spectralen Gründen gezwungen wären, das Lithium einer anderen Gruppe zuzuweisen.

2. **Gruppe der Erdalkalimetalle** (Ca, Sr, Ba). Die Spectren dieser drei Metalle weisen Liniengruppen auf, welche einander homolog zu sein scheinen. Die Wellenlänge der homologen Liniengruppen nimmt von Calcium bis Baryum mit steigendem Atomgewicht der Elemente zu. Das Spectrum des Magnesiums lässt sich mit denen der alkalischen Erden

---

[1]) Wien. Ber. 76 [2], 499 (1877); 79 [2], 8 (1879); 82 [2], 2 (1880). — [2]) Wien. Ber. 76 [2], 507. — [3]) Praktische Spectralanalyse 1, 332. 2. Auflage.

nicht vergleichen und verhält sich ihnen gegenüber wie das des Lithiums zu den Spectren der Alkalien.

3. **Gruppe des Zinkes** (Cd, Zn). Die nahe Verwandtschaft der Spectren des Cadmiums und des Zinkes tritt am deutlichsten hervor aus den Beziehungen, welche nach Ciamician's Untersuchungen zwischen den Wellenlängen der einander homologen Spectrallinien[1]) dieser Elemente in der That zu bestehen scheinen.

Die Wellenlängen der Linien (a, b, c, d) des Zinkes und des Cadmiums sind in 10 milliontel Millimeter[2]) nach Ciamician[3]):

	Zink		Cadmium
a	6362,5	a	6438,2
b	4809,7	b	5085,0
c	4721,4	c	4799,0
d	4679,5	d	4676,8

Bildet man die Differenzen zwischen den Wellenlängen der sich entsprechenden Linien, so erhält man:

	Cd		Zn			
△ a =	6438,2	—	6362,5	= 75,7,	oder annähernd	= 3 × 25
△ b =	5085,0	—	4809,7	= 275,3,	„ „	= 7 × 25
△ c =	4799,0	—	4721,4	= 77,6,	„ „	= 3 × 25
△ d =	4676,8	—	4679,5	= —1.7,	„ „	= 0 × 25

Die Differenzen der Wellenlängen homologer Linien sind in dieser Gruppe also nahezu Vielfache von 25.

4. **Gruppe des Bleies** ([Li], Tl, Bi, Pb). Was die Stellung des Lithiums zu anderen Elementen anbetrifft, so ist derselben schon bei der Gruppe der Alkalien Erwähnung gethan. Das spectralanalytisch Gemeinsame der Bleigruppe ist charakterisirt durch das Vorhandensein einer intensiven Linie, welche vom (Lithium) Thallium zum Blei sich immer mehr gegen das Violette verschiebt.

5. **Gruppe des Eisens** (Fe, Co, Ni). Das Spectrum der Metalle der Eisengruppe besteht aus vier stark hervortretenden Linien, um welche herum sich die schwächeren in vier Gruppen sondern lassen. Bemerkenswerth ist, wie in dieser Gruppe die homologen Linien gegenseitig wenig verrückt sind, was mit der grossen chemischen Verwandtschaft dieser drei Elemente wohl in Einklang zu bringen ist.

6. **Gruppe des Chroms** (Mn, Cr). Die homologen Spectren des Mangans und Chroms bestehen aus zwei Gruppen von Linien; die eine liegt im grünen, die zweite homologe Gruppe im blauen, beziehungsweise violetten Theile des Spectrums und besteht aus je drei stark leuchtenden Linien.

7. **Gruppe des Kupfers** (Hg, Ag, Cu). Die Spectren dieser Elemente sind einander sehr ähnlich, wenn auch nicht gleich entwickelt. Als gemeinsames Charakteristikum ist zu betrachten: das Auftreten einer Gruppe von zwei Linien von mittlerer Intensität im Gelb (a_1, a_2), einer Gruppe von drei Linien im Grün (b_1, b_2, b_3) und vor dieser Gruppe dasjenige

---

[1]) Cadmium und Zink besitzen im blauen Theile ihrer Spectren je drei Linien, welche als je eine Gruppe aufgefasst wurden, deren Lage, in Wellenlängen ausgedrückt, durch die Mittelwerthe aus den Wellenlängen für die je drei blauen Linien des Cd und des Zn in oben folgender Tabelle aufgeführt ist. — [2]) Unter Zugrundelegung der Thålen'schen Werthe für die Sonnenlinien berechnet. — [3]) Wien. Ber. 76 [2], 516.

einer gemeinsamen schwachen Linie; weiter gegen das Violett treten in diesen Spectren ferner je drei Linien auf, von welchen die brechbarste die intensivste ist.

Die gelben und grünen Linien dieser Gruppe zeigen ähnliche Beziehungen ihrer Wellenlängen wie die Spectren der Zinkgruppe, denn denselben kommen nach Ciamician folgende Werthe zu:

Kupfer		Silber		Quecksilber	
a_1 5781,3 a_2 5700,4	5740,8			a_1 5789,5 a_2 5768,0	5778,7
b_1 5217,1 b_2 5152,6 b_3 5104,9	5156,2	b_1 5464,0 b_2 5208,7	5336,3	b 5460,0	

Bildet man auch hier die Differenzen zwischen den entsprechenden Wellenlängen, so erhält man:

$\triangle$ a = 5778,7 — 5740,8 = 37,9, oder annähernd = 1×30
$\triangle$ b = 5460,0 — 5336,3 = 123,7, „ „ = 4×30
= 5336,3 — 5156,2 = 180,1, „ „ = 6×30
= 5460,0 — 5156,2 = 303,8, „ „ = 10×30

Es scheinen hier ähnliche Homologien wie in den Spectren der Elemente der Zinkgruppe zu bestehen und die Differenzen der Wellenlängen in diesem Falle ganze Vielfache von 30 zu sein.

8. **Gruppe des Platins** (Pt, Pd, Au). Die Spectren dieser Gruppe zeigen nicht so deutliche Beziehungen; jedoch ist eine Aehnlichkeit nicht zu verkennen. Zu bemerken ist, dass die Linien des Goldes nicht so gut denen des Platins und Palladiums entsprechen, wie sich die Linien dieser zwei Metalle gegenseitig entsprechen; dieses steht im vollkommenen Einklange damit, dass Platin und Palladium näher unter einander, als mit dem Golde verwandt sind.

9. **Gruppe der Halogene** (Cl, Br, J). Die Untersuchung dieser Spectren bietet Schwierigkeiten, da sie unter vollkommen gleichen Umständen erzeugt werden müssen, um als homologe Spectren erkannt zu werden. Wirklich engere Beziehungen konnten bis jetzt nicht sicher festgestellt werden.

10. **Gruppe des Phosphors** (P, As, Sb). Das Spectrum dieser Elemente besteht vornehmlich aus zwei Gruppen von Linien, von denen die eine im rothen, die andere im grünen Felde des Spectrums liegt. Die Gruppe der rothen Linien kommt allen drei Elementen zu, und es entsprechen sich in ihr alle Linien einzeln einander. Die zweite Liniengruppe fehlt beim Phosphor, ein Umstand, über den man sich nicht wundern kann, wenn man bedenkt, dass Arsen und Antimon näher unter einander, als mit Phosphor verwandt sind. Ferner besitzen die Elemente dieser Gruppen gemeinsam noch eine hervortretende Linie im Blau.

11. **Gruppe des Kohlenstoffs** (C, B, Si, Al). Die Linienspectren dieser Elemente sollen nach Ciamician homolog sein, wobei jener Autor jedoch darauf aufmerksam macht, dass die minder brechbare Seite der Spectren vom Silicium und Aluminium, ihre entsprechende in den Spectren der Kohle und des Bors nicht findet. Bor, Silicium und Aluminium besitzen ferner auch Spectren erster Ordnung, welche dem Bandenspectrum des Kohlenstoffs entsprechen (Ciamician).

Durch obige Classification einer grösseren Anzahl von Elementen unter Beobachtung spectraler Gesichtspunkte werden fast immer chemisch

verwandte Elemente gut in eine Gruppe zusammengefasst. In vielen Fällen gelang Ciamician der Nachweis der Homologie in den Spectren verwandter Elemente gut, jedoch begiebt sich dieser Forscher bei Untersuchung einiger Spectren, insbesondere derjenigen des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen, des Bors, Siliciums, Aluminiums, sehr weit auf den Boden der Hypothese. Die Resultate dieser Arbeit sind in seiner letzten Publication über diesen Gegenstand zusammengefasst[1]), hier jedoch nicht ausführlicher wiedergegeben, zumal einige der zum Vergleich herangezogenen Spectren, wie die von Kohlenstoffverbindungen, von anderen Autoren etwas anders aufgefasst wurden[2]).

Trotzdem ist der von Ciamician allgemein aufgestellte Satz, dass bei chemisch verwandten Elementen sich die Spectrallinien entweder einzeln oder gruppenweise entsprechen, wohl berechtigt.

Nach der mitgetheilten spectralanalytischen Classification der Elemente gelangt Ciamician ferner zu dem Schluss, dass jede natürliche Gruppe von Elementen ihr eigenes Spectrum besitzt, welches bei den einzelnen Gliedern der Gruppe nur dadurch verschieden erscheint, dass die homologen Gruppen oder Linien nach der einen oder nach der anderen Seite hin verschoben sind, d. h. an Wellenlänge zu- oder abnehmen, und dass mitunter gewisse Linien oder Liniengruppen zurücktreten.

Ausserdem besitzt meist jedes Element noch einzelne, schwächere, ihm eigene Linien, die, wenn man mit Kirchhoff die Spectrallinien mit den Tönen eines tönenden Körpers vergleicht, die Obertöne zu dem Hauptaccord des betreffenden Elementes abgeben.

Die Zu- oder Abnahme der Wellenlängen homologer Linien bei chemisch verwandten Elementen hängt nach Ciamician zusammen mit der Intensität der chemischen lebendigen Kraft, und zwar soll eine Zunahme der Wellenlänge homologer Linien bei verwandten Elementen einer grösseren Intensität der chemischen lebendigen Kraft dieser Elemente entsprechen. Ciamician gebraucht hier die Bezeichnung chemisch lebendige Kraft im Sinne von Friedrich Mohr[3]), dass die chemische Affinität nämlich eine besondere Form von lebendiger Kraft sei, welche der wägbaren Masse anhaftet.

Man ist bestrebt, besonders in Folge der classischen theoretischen Arbeiten von Lothar Meyer und Mendelejeff, die Eigenschaften der Elemente stets als Functionen ihrer Atomgewichte darzustellen, und so hebt Ciamician am Schluss seiner Untersuchungen hervor, dass auch wohl die Wellenlängen der Spectrallinien Functionen der Atomgewichte sind, und zugleich, dass eine grössere Wellenlänge einer grösseren Intensität der chemisch lebendigen Kraft der Atome entspreche. Dieser Schluss hat wenig Befremdendes an sich, wenn man, wie in der Einleitung dieses Capitels auseinander gesetzt, sich vorstellt, dass das Spectrum eines Elementes der specifischen Bewegung seiner Atome entspricht, denn die Mechanik lehrt, dass die lebendige Kraft einer schwingenden Bewegung mit der Wellenlänge zunimmt.

Wenn auch durch obige Untersuchungen in vielen Fällen bis jetzt

---

[1]) Wien. Ber. 82 [2], 453. — [2]) S. auch H. W. Vogel: Practische Spectralanalyse, 1, 327. — [3]) Mechanische Theorie der chem. Affinität 1867, 77.

die richtigen Beziehungen zwischen den Spectren verwandter Elemente, sowie die Functionen, welche der Beziehung zwischen Wellenlänge und Atomgewicht Ausdruck verleihen, noch nicht gefunden wurden, so sind durch dieselben doch eine Reihe neuer Gesichtspunkte eröffnet und ein weites Arbeitsfeld erschlossen worden.

Beziehungen zwischen dem Spectrum einer Verbindung und denjenigen ihrer Bestandtheile.

Die Anzahl der beobachteten Spectren von Verbindungen ist eine verhältnissmässig kleine, jedoch stehen die Verbindungsspectren, wie aus Vergleichung der Spectren der Halogenwasserstoffsäuren, sowie der je drei Halogenverbindungen der alkalischen Erden mit denjenigen ihrer Bestandtheile ersichtlich ist, in bestimmten Beziehungen mit den Spectren der Componenten der Verbindungen. Verdampft man nach der Methode von Lockyer[1]) Strontiumchlorid, -bromid und -jodid mittelst eines verhältnissmässig kalten Funkens in einer Wasserstoffatmosphäre, so erhält man nicht wie beim gewöhnlichen Verdampfen von Strontiumhalogenen im Bunsenbrenner das Spectrum des Strontiumoxydes, sondern das der drei Strontiumverbindungen, und es fällt auf, dass in allen drei Spectren gewisse Linien des Strontiums wiederkehren, während andererseits das Spectrum des Strontiumchlorides sehr dem des Chlors, das des Bromides demjenigen des Broms und das Spectrum des Strontiumjodides dem des Jodes gleicht. Welche Beziehungen nun zwischen einem Verbindungsspectrum und denjenigen der Bestandtheile der Verbindung bestehen, ist in wenigen Fällen eingehender begründet worden. Fast die einzigen Bemühungen, in dieser Richtung vorzudringen, rühren von A. Grünwald[2]) her, welcher „über die merkwürdigen Beziehungen zwischen dem Spectrum des Wasserdampfes und den Linienspectren des Wasserstoffs und Sauerstoffs, sowie über die chemische Structur dieser Elemente" berichtete. Bei einer mathematischen Untersuchung der Aenderungen, welche die Spectra zweier Gase bei ihrer chemischen Verbindung erleiden, stellte Grünwald folgendes Fundamentaltheorem auf:

„Es sei a ein primäres chemisches Element, welches in einer gasförmigen Substanz A mit anderen Elementen chemisch verbunden ist, und in einer Volumeinheit von A das Volumen $[a]$ einnimmt. Der Körper A verbinde sich chemisch mit einem anderen gasförmigen Körper B zu einem dritten C. Bei dieser Verbindung gehe das Element a in einen anderen chemischen Zustand a' über, indem es zur Ermöglichung der neuen Verbindung eine gewisse Wärmemenge abgiebt (in Ausnahmefällen eine solche aufnimmt) und sich in Folge dessen chemisch condensirt (eventuell dilatirt). Das Volumen, welches von ihm in dem Körper C nach Herstellung des neuen chemischen beweglichen Gleichgewichtes erfüllt wird, sei: $[a']$, wobei der Quotient $[a']:[a]$ nach bekanntem chemischen Grundgesetz eine meist sehr einfache rationale Zahl ist. Dieses vorausgesetzt, verhalten sich die Wellenlängen λ sämmtlicher Strahlen, welche dem Elemente a in dem Linienspectrum der freien Substanz A angehören, also von demselben ausgesendet werden, zu den Wellenlängen λ' der entsprechenden

---

[1]) Studien zur Spectralanalyse 1879, 168. — [2]) Astronomische Nachrichten **117**, 202.

Strahlen, welche dasselbe Element in dem neuen chemischen Zustande a', in welchem es sich in der nunmehr gebundenen Substanz A innerhalb der neugebildeten Verbindung C befindet, emittirt, wie die entsprechenden Volumina $[a]$ zu $[a']$."

Dieser Satz gilt nur, wenn die in Rede stehenden Substanzen Gase und dem kritischen Punkte ihrer Verflüssigung noch nicht zu nahe sind. Nach Grünwald folgt aus obigem Satz insbesondere, dass, wenn $[a'] = [a]$ ist, d. h. wenn das Volumen des Elementes a in der neuen Verbindung C dasselbe ist, wie in der ursprünglichen A, dann auch die Wellenlängen λ' der von a' ausgesandten Strahlen den früher von a erzeugten Wellenlängen λ gleich sein müssen. Die Intensitäten der entsprechenden Strahlen können allerdings verschieden gross sein, da zwei Strahlen bei gleicher Wellenlänge, also auch Lage im Spectrum, verschiedene Amplituden ihrer Schwingungen besitzen können, immerhin verhalten sich die Volumina eines Körpers in zwei verschiedenen Zuständen $[a'] : [a]$, wie die Wellenlängen der erzeugten Schwingungen $\lambda' : \lambda$.

So bestehen die Spectren der ohne Condensation erfolgten Verbindungen, wie die der Halogenwasserstoffsäuren, fast nur aus Linien von Wellenlängen, welche schon den Spectren der einzelnen Componenten angehören, während bei Eintritt von Condensation die Wellenlängen nach dem Grade der Condensation reducirt werden. Ein interessantes Beispiel hierfür giebt Grünwald durch die Beziehungen zwischen dem Spectrum des Wasserdampfes und dem Linienspectrum des Wasserstoffs, wie dieses von B. Hasselberg gemessen wurde, indem er zeigt, dass man sämmtliche Wellenlängen des letzteren Spectrums durch Multiplication mit $^1/_2$ in entsprechende Wellenlängen des Wasserspectrums verwandeln kann. Dieses entspricht nach der Formel:

$$[a] : [a'] = \lambda : \lambda'$$

dem Umstand, dass das Wasserstoffatom im Wassermolecül einen kleineren, etwa halb so grossen Raum einnimmt, als im Wasserstoffmolecül. Grünwald berechnete nach diesem Princip im Voraus aus dem Wasserstoffspectrum eine Reihe von Wellenlängen für bis dahin unbekannte Linien des Wasserspectrums und es wurden kurze Zeit darauf von G. D. Liveing und Dewar [1]) experimentell für die Wellenlängen der Linien des Wasserdampfes den vorausgesagten sehr nahe liegende Werthe gefunden:

Wellenlängen der Linien des Wasserdampfes.

Von A. Grünwald vorausberechnet	Von G. D. Liveing und Dewar gefunden	Von A. Grünwald vorausberechnet	Von G. D. Liveing und Dewar gefunden
2800,5	2799,8	2731,5	2732,1 / 2730,5
2798,5	2797,6	2718,3	2718,2 / 2717,2
2792,5	2793,8	2713,5	2713,6
2768,5	2768,3	2710,0	2709,5
2759,0	2759,7	2705,5	2706,2 / 2705,2
2753,0	2753,1		
2749,0	2748,2		
2742,0	2742,7		

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. London 1888, 179.

Von A. Grünwald vorausberechnet	Von G. D. Liveing und Dewar gefunden	Von A. Grünwald vorausberechnet	Von G. D. Liveing und Dewar gefunden
2699,5	2701,5	2603,0	2603,2
	2699,7	2599,0	2598,6
2693,5	2693,7	2595,5	2596,4
	2693,2	2591,0	2591,3
2687	2687,6	2585,0	2584,4
	2687,2	2578,5	2578,3
2682,5	2683,5	2572,5	2573,4
	2683,0	2564,5	2565,4
2677,5	2677,3	2556,0	2556,4
2672	2671,1	2542,0	2542,7
2667,5	2668,2	2535,0	2536,6
	2666,0		2534,1
2660	2659,6	2532,5	2531,4
2652	2651,3	2528,0	2529,2
2646,5	2645,6	2525,0	2524,2
2642,5	2642,2	2520,5	2521,7
	2640,4		2519.8
2637,5	2638,5	2516,0	2517,6
	2636,8		2515,1
2633	2633,3	2508,5	2509,0
2629,5	2631,1		2508,0
2623,5	2624,1	2491,0	2491,1
	2623,3	2487,5	2487,2
2615,5	2614,9	2484,0	2484,9
2612	2611		2483,7
2607,5	2608,3		

Die gute Uebereinstimmung der von A. Grünwald berechneten Wellenlängen mit den von Liveing beobachteten zeugt für die Berechtigung der Grünwald'schen Schlussfolgerungen.

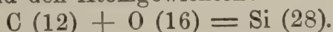
Fernerhin machte Grünwald darauf aufmerksam, dass sich das Wasserstoffspectrum selbst wie das Spectrum eines zusammengesetzten Körpers verhalte, denn es lasse sich in zwei Gruppen (a) und (b) derart theilen, dass die Wellenlängen der einen Gruppe (a), mit dem Factor: 0,6336 (nahezu $= {}^{19}/_{30}$) multiplicirt, die der anderen (b) mit $^{4}/_{5}$ multiplicirt, in entsprechende Wellenlängen des Wasserspectrums übergehen. Hiernach, sowie zufolge dem oben mitgetheilten Grünwald'schen Theorem sollen sich für die Bestandtheile des Wasserstoffes $[a]$ und $[b]$ folgende Gleichungen ergeben: $[a] + [b] = 1$ und ferner: $^{19}/_{30}\,[a] + {}^{4}/_{5}\,[b] = {}^{2}/_{3}$, d. h. $[a]:[b] = 4:1$ und $[a] = {}^{4}/_{5}$, $[b] = {}^{1}/_{5}$. Der Wasserstoff sei hiernach eine Verbindung der primären Substanzen $[a]$ und $[b]$ nach der Formel des Ammoniums ba_4.

Durch ähnliche Betrachtungen und Rechnung gelangt A. Grünwald zu dem Schluss, dass auch der Sauerstoff[1]), das Magnesium[2]) und der Kohlenstoff[2]) aus je vier, beziehungsweise der Kohlenstoff aus fünf Componenten bestehe. Die letzteren Schlüsse in Bezug auf die Zusammengesetzheit der Elemente dürften vom chemischen Standpunkt aus nicht so ohne Weiteres annehmbar erscheinen. Auch kann man wohl schwerlich

[1]) Astronom. Nachr. **117**, 2797. — [2]) Sitzungsber. d. Wien. Ak. (II), 94 (1887).

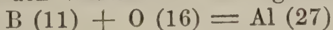
behaupten — worauf W. Ostwald aufmerksam machte[1]) — dass die von A. Grünwald zur Erklärung der algebraischen Beziehungen zwischen den Spectren verwandter Stoffe gemachten Hypothesen die einzig möglichen oder denkbaren Erklärungen seien.

Zu ähnlichen Resultaten wie Grünwald gelangte vor diesem G. Ciamician[2]), welcher den Grund der Homologie der Spectren der Elemente in der Art ihrer Zusammensetzung erblickte. Aus der Homologie des Siliciumspectrums zum Theil mit dem Spectrum des Kohlenstoffs, zum anderen Theil mit demjenigen des Sauerstoffs schliesst Ciamician die Zusammengesetztheit des Siliciums aus Kohlenstoff und Sauerstoff entsprechend den Atomgewichten:



$$C\ (12) + O\ (16) = Si\ (28).$$

Ebenso ist der eine Theil des Aluminiumspectrums homolog mit dem des Bors, der andere homolog mit einem Theile des Sauerstoffspectrums, was nach Ciamician den Werthen der Atomgewichte



$$B\ (11) + O\ (16) = Al\ (27)$$

entspricht..

2. Absorptionsspectren.

Beziehungen zwischen der chemischen Natur und den Absorptionsspectren anorganischer Verbindungen sind nur wenige bekannt. Die Erforschung dieses Gebietes ist identisch mit der Beschäftigung mit der Frage, inwiefern die Farbe anorganischer Körper abhängig ist von ihrer Natur. Bekannt ist ja, wie z. B. die Nickelsalze zumeist grüne, Kupfersalze meist blaue Lösungen liefern. Demnach sind die Absorptionsspectren verschiedener Salze ein und desselben Oxydes, falls dieses überhaupt gefärbte Verbindungen liefert, in vielen Fällen unter einander sehr ähnlich, jedoch trifft dieses nicht immer zu.

Bemerkenswerth ist vielleicht, dass alle Elemente, welche in die achte Gruppe des natürlichen Systems eingereiht sind:

Fe, Co, Ni, (Cu)
Ru, Rh, Pd, (Ag)
Os, Ir, Pt, (Au),

mit Ausnahme des Silbers fast stets gefärbte Verbindungen liefern, und dass die Salze dieser so nahe verwandten Elemente zum grössten Theile auch Absorptionsspectren besitzen, welche einander insofern sehr ähnlich sind, als sie stets nur einseitige Absorptionen des brechbareren oder minder brechbaren Theiles des Spectrums aufweisen und mit wenigen Ausnahmen keine Absorptionsstreifen besitzen. In den Spectren nur weniger Verbindungen der Elemente der achten Gruppe können Absorptionsbanden beobachtet werden.

Einen gewissen Gegensatz hierzu bilden die Salze der Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden, zu welchen die Oxyde des Didyms, des Erbiums, Holmiums, Thuliums und Samariums zu rechnen sind. Die Salze dieser Elemente besitzen insgesammt Absorptionsspectren, welche stets einzelne scharfe Absorptionslinien aufweisen und in ihrem äusseren Habitus einander ausserordentlich ähnlich sind. Dieses gleiche spectral-

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 2, 39 und 256 (1888). — [2]) Wien. Ber. 82 [2], 2 (1880).

analytische Verhalten der Verbindungen der genannten seltenen Oxyde entspricht vollkommen der ausserordentlich nahen Verwandtschaft, welche diese Körper in fast jeglicher analytischer Beziehung zeigen.

So besitzen wir bis jetzt nur wenige Anhaltspunkte, welche auf Beziehungen zwischen Absorptionsspectren und chemischer Natur anorganischer Verbindungen hinweisen könnten. Etwas näher ist man einem derartigen Zusammenhang vielleicht durch Untersuchung der Absorptionsspectren einer grösseren Reihe von solchen organischen Verbindungen getreten, deren Zusammensetzung und Constitution wohl erforscht ist.

I. L. Soret und A. Rillet fanden[1]), als sie die Absorption ultravioletter Strahlen durch Aethyl-, Isobutyl-, Amyl-, Salpetersäure- und Salpetrigsäureäther untersuchten, dass diese Verbindungen in der That im Stande sind, in beträchtlichem Grade ultraviolettes Licht zu absorbiren, und dass die Grenze der Absorption mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt der Verbindung sich gegen das sichtbare Spectrum hin verschiebt. Zu gleichem Resultat gelangte kurze Zeit darauf W. R. Dunstan[2]) durch Untersuchung der ultravioletten Absorptionsspectren anderer farbloser organischer Verbindungen. Diese Beobachtungen wurden durch aufmerksamen Vergleich der einzelnen Spectren gemacht, exacte Messungen jedoch nicht ausgeführt.

Dass in der That Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Spectren organischer Verbindungen existiren, geht aus einigen zur selben Zeit von J. L. Schönn[3]) über die Absorptionsspectren des Methyl-, Aethyl- und Amylalkoholes mitgetheilten Daten hervor. Schönn untersuchte diese Flüssigkeiten in Schichtendicken von 1,6 bis 3,7 m und erkannte, dass die Spectren derselben Absorptionsstreifen besitzen. Rechnet man Schönn's Angaben in Theilstrichen einer willkürlichen Scala unter Benutzung einiger zugleich mitgetheilter fixer Punkte in Wellenlängen um, so ergiebt sich, dass der Methylalkohol im Roth und Orange je einen Streifen bei:

$$\lambda = 643{,}0 \text{ und } \lambda_1 = 632{,}8$$

aufweist. Ferner kommen dem Aethylalkohol drei Streifen bei:

$$\lambda = 651{,}5;\ \lambda_1 = 632{,}8;\ \lambda_2 = 559{,}1,$$

und dem Amylalkohol ein Spectrum mit Absorptionsbanden von

$$\lambda = 659{,}1;\ \lambda_1 = 636{,}2;\ \lambda_2 = 562{,}7$$

Wellenlänge zu. Wenn die Versuche von Schönn auch nicht zu dem Zwecke unternommen waren, den Beziehungen der einzelnen Spectren zu einander nachzuforschen, so geht aus obigen Zahlen, ebenso wie aus Soret's, Rillet's und Dunstan's Versuchen schon hervor, dass die Einführung von Methyl an Stelle von Wasserstoff eine Verschiebung der Absorptionen in den Spectren der betreffenden Verbindungen gegen Roth zur Folge hat.

Durch genaue Messung der Absorptionsspectren einer ziemlich grossen Anzahl von organischen Verbindungen, welche zu einander in bestimmten Beziehungen stehen, hat Gerhard Krüss wiederholt dem Zusammenhang zwischen Spectrum und Zusammensetzung organischer Verbindungen

---

[1]) Compt. rend. 89, 747 (1879). — [2]) Pharm. J. Trans. 11, 54 (1880). — [3]) Ann. Phys. (2) 6, 267.

nachgeforscht[1]); untersucht wurden vornehmlich die Spectren von Körpern der Indigo- und Fluoresceïngruppe, sowie diejenigen einer Reihe von Oxyanthrachinonen und Thioninen. Gleiche Untersuchungen wurden hierauf unternommen von C. Liebermann und v. Kostanecki[2]), durch A. Bernthsen und A. Goske[3]), ferner durch H. W. Vogel[4]), Eduard Kock[5]), F. W. Schmidt[6]) und M. Allhausse[7]).

Im Ganzen wurden an den Spectren von mehr denn hundert verschiedenen Körpern bis jetzt genauere Beobachtungen und Messungen der Absorptionen vorgenommen, und es ermöglicht dieses ziemlich beträchtliche Beobachtungsmaterial einen etwas weiteren Ueberblick über die Abhängigkeit der Spectren von der Zusammensetzung der Körper zu gewinnen. Im Folgenden sei gezeigt, welche gesetzmässigen Aenderungen in den Absorptionsspectren von organischen Verbindungen eintreten, falls man in der Zusammensetzung eines Körpers ganz bestimmte Aenderungen vornimmt, z. B. ein Atom Wasserstoff durch CH_3, $O.CH_3$, $COOH$, NO_2, NH_2. Br u. s. w. ersetzt.

Einführung von CH_3.

Ersetzt man ein Atom Wasserstoff durch die Methylgruppe, so treten Veränderungen im Absorptionsspectrum der Verbindung ein, welche näher aus einer Zusammenstellung der betreffenden Beobachtungen ersichtlich sind. Die folgende Tabelle enthält alle bisher bekannt gewordenen Messungen, welche Aufschluss geben über Aenderung des Absorptionsspectrums einer Verbindung bei Einführung der Methylgruppe; ein gesammter Ueberblick über alle diesbezüglich bekannten Thatsachen ermöglicht sichere Schlussfolgerung. Die verschiedenen Beobachtungen sind in chronologischer Reihenfolge aufgeführt, wobei Folgendes zu bemerken ist. Enthält das Absorptionsspectrum einer Verbindung mehrere Streifen, so sind dieselben in den folgenden Tabellen gemäss ihrer Lage im Spectrum von Roth nach Blau hin als erster, zweiter oder dritter Streifen nummerirt; enthielt das Spectrum einer Verbindung nur einen charakteristischen Streifen, so ist die Wellenlänge seines Dunkelheitsmaximums[8]) naturgemäss ohne nähere Bezeichnung aufgeführt.

Aus den angeführten Beobachtungen geht hervor, dass die Absorptionsstreifen einer Verbindung im Spectrum gegen Roth hin verschoben werden, falls man ein Atom Wasserstoff durch Methyl ersetzt. Dieser Satz wird durch die oben mitgetheilten zahlzeichen Messungen fast ausnahmelos bestätigt, indem nur in zwei Fällen, die mit einem * versehen sind, eine Ausnahme obiger Regel zu existiren scheint. Dass eine derartige Verschiebung der Absorption gegen Roth bei Einführung der Methylgruppe eine allgemeine ist und sich nicht nur an isolirten Streifen, sondern beim Fehlen derartiger Absorptionsbanden auch an den eventuell vorhandenen einseitigen Absorptionen des violetten oder

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2051; **18**, 1426; **22**, 2065; Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 312. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2327. — [3]) ibid. **20**, 931. — [4]) Sitzungsber. d. kgl. preuss. Akad. d. Wiss. zu Berlin **34**, 715. — [5]) Ann. d. Phys. u. Chem. **32**, 167. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2527. — [7]) ibid. **22**, 2065. — [8]) Die Wellenlängen sind in Millionteln eines Millimeters unter Zugrundelegung der Ångström'schen Werthe angegeben.

Die Lage der Dunkelheitsmaxima in den Absorptionsstreifen der Lösungen

von	in	wurde beobachtet mit einer Wellenlänge von Milliontel-Millimetern			durch
		I. Streifen	II. Streifen	III. Streifen	
Methylalkohol	—	643,0	632,8	—	J. L. Schönn
Aethylalkohol	—	651,5	632,8	559,1	„
Amylalkohol	—	659,1	636,2	562,7	„
Indigo	Chloroform	604,8			G. Krüss und S. Oeconomides
m-Methylindigo	„	619,7			„
Aethylindigo	„	652,6			„
		I. Streifen	II. Streifen		
Tetrabromfluoresceïn	Alkohol unter Zusatz eines Alkali	525,1	491,4		G. Krüss
Monomethyltetrabromfluoresceïn	„	531,4	496,8		„
Monoäthyltetrabromfluoresceïn	„	536,5	500,0		„
β-Naphtolsulfosäure B + Diazobenzol	concentrirter Schwefelsäure	522,0			H. W. Vogel
β-Naphtolsulfosäure B + o-Diazotoluol	„	532,5			„
β-Naphtolsulfosäure B + p-Diazotoluol	„	536,0			„
β-Naphtolsulfosäure B + Diazobenzol	Alkohol	503,0			„
β-Naphtolsulfosäure B + o-Diazotoluol	„	510,0			„
β-Naphtolsulfosäure B + p-Diazotoluol	„	512,0			„
β-Naphtolsulfosäure S + Diazobenzol	concentrirter Schwefelsäure	526,5			„
β-Naphtolsulfosäure S + o-Diazotoluol	„	536,5			„
β-Naphtolsulfosäure S + p-Diazotoluol	„	540,5			„
β-Naphtolsulfosäure R + Diazobenzol	concentrirter Schwefelsäure	528,0			„
β-Naphtoldisulfosäure R + o-Diazotoluol	„	538,5			„
β-Naphtoldisulfosäure R + p-Diazotoluol	„	542,5			„
Thionin	Alkohol	610,0			A. Bernthsen und A. Goske
Dimethylthionin	„	625,0			„
Diäthylthionin	„	655,0			„
Erythrooxyanthrachinon	Chloroform	522,9			G. Krüss
Paramethylerythrooxyanthrachinon	„	523,5			„

Die Lage der Dunkelheitsmaxima in den Absorptionsstreifen der Lösungen					
von	in	wurde beobachtet mit einer Wellenlänge von Milliontel-Millimetern			durc
Erythrooxyanthrachinon	concentrirter Schwefelsäure	551,6			G. Krüss
Paramethylerythrooxyanthrachinon	"	552,3			"
		I. Streifen	II. Streifen		
Anthragallol	concentrirter Schwefelsäure	525,3	492,4		"
α-Methylanthragallol	"	541,4	502,4		"
Dimethylanthragallol	"	544,3	503,4		"
Trimethylanthragallol	"	554,1	507,5		"
Alizarin*	"	605,0	493,0		F. W. Schmidt
Alizarinmonoäthyläther	"	598,0	487,0		"
Anthraflavinsäure	"	495,0	463,0		"
Anthraflavinsäuredimethyläther	"	501,0	473,0		"
Anthraflavinsäurediäthyläther	"	504,0	477,0		"
Chinizarin	"	551,0	509,0		"
Chinizarinmonoäthyläther	"	564,0	520,0		"
Chinizarindiäthyläther	"	577,0	535,0		"
Isoanthraflavinsäure*	"	540,0	494,0		"
Isoanthraflavinsäurediäthyläther	"	505,0	492,0		"
Flavopurpurin	"	533,5	495,0		"
Flavopurpurindiäthyläther	"	542,0	501,0		"
Rufigallussäure	"	576,0	532,0		"
Rufigallussäuretriäthyläther	"	579,0	545,0		"
		I. Streifen	II. Streifen	III. Streifen	
Salzsaures Thionin	Alkohol	606,5	587,4	563,7	M. Althausse und G. Krüss
Salzsaures Dimethylthionin	"	616,8	595,1	576,0	"
Jodwasserstoffsaures Dimethylthionin	"	616,8	595,1	576,0	"
Jodwasserstoffsaures Diäthylthionin	"	621,1	604,2	578,0	"
		I. Streifen	II. Streifen		
Tetramethylindaminsulfid	"	651,8	596,3		"
Tetraäthylindaminsulfid	"	656,5	604,2		"
Thionolin	"	575,2	550,7		"
Methylenviolett	"	597,4	558,4		"
Dimethyldiäthylthioninchlorid	"	655,2	605,4		"
Tetraäthylthioninchlorid	"	658,2	606,5		"

rothen Endes des Spectrums bemerkbar macht, haben die vor Kurzem von Eduard Kock ausgeführten spectralanalytischen Untersuchungen der Nitrosoaniline gezeigt.

Aus den obigen Messungen geht fernerhin hervor, dass die Grösse der Verschiebung der Streifen gegen Roth hin ganz abhängig ist von der Constitution der Verbindungen, in denen Methyl substituirt wird, und dass wir nicht sagen können, die Einführung von Methyl bedinge eine Verschiebung der Absorptionsstreifen um eine bestimmte Anzahl von Wellenlängen.

Schliesslich sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass in den Spectren aller derjeniger Verbindungen, welche zwei Absorptionsstreifen besitzen, das gegen Violett hin liegende Absorptionsband durch Einführung einer Methylgruppe stets eine geringere Verschiebung nach Roth erleidet, als der dem weniger brechbaren Ende des Spectrums benachbarte Streifen. Das Nähere ist aus der oben mitgetheilten Zusammenstellung ersichtlich.

Einführung von $O-CH_3$.

Für die Beeinflussung des Absorptionsspectrums einer Verbindung durch Ersetzen eines Atoms Wasserstoff durch Oxymethyl liegt bis jetzt nur ein Beispiel vor. Von G. Krüss und S. Oeconomides wurden gemessen:

Substanz	in Chloroform gelöst
Indigo	604,8
m-Oxymethylindigo	650,8

Es findet also auch hier eine Verschiebung nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums hin statt. Allgemeine Schlussfolgerungen aus obiger Messung zu ziehen, erscheint verfrüht, weshalb weitere Beobachtungen abgewartet werden müssen.

Einführung von CO_2H.

Unter den von G. Krüss über die Spectren der Oxyanthrachinone mitgetheilten Daten finden sich nur sechs, welche vielleicht einigen Aufschluss über die Beeinflussung des Absorptionsspectrums durch die Carboxylgruppe geben könnten. Es wurden die Dunkelheitsmaxima bestimmt in den Absorptionsstreifen der Lösungen

von	in	I. Streifen	II. Streifen	III. Streifen
Purpurin	concentrirter Schwefelsäure	562,4	520,1	489,8
Purpurincarbonsäure	„	563,5	520,8	489,8

Nach diesem Beispiel scheint demnach auch durch Einführung der Carboxylgruppe in eine Verbindung eine Verschiebung der Absorptionsverhältnisse im Spectrum gegen Roth hin bedingt zu sein.

Einführung von NO_2.

Welchen Einfluss die Einführung der Nitrogruppe auf das Absorptionsspectrum einer Verbindung ausübt, ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Die Lage der Dunkelheitsmaxima in den Absorptionsstreifen der Lösungen				
von	in	wurde beobachtet mit einer Wellenlänge von Milliontel-Millimetern		durch
Indigo	Chloroform	604,8		G. Krüss und S. Oeconomides
Nitroindigo	"	585,8		"
Fluoresceïn	Wasser unter Zusatz eines Alkali	494,0		G. Krüss
Tetranitrofluoresceïn	"	489,0		"
Dibromfluoresceïn	"	504,8		"
Dibromdinitrofluoresceïn	"	502,0		"
		I. Streifen	II. Streifen	
Alizarin	concentrirter Schwefelsäure	609,5	499,4	"
β-Nitroalizarin	"	518,3	490,4	"
Flavopurpurin	"	533,5	495,4	"
Nitroflavopurpurin	"	525,1	493,4	"

In allen aufgeführten Fällen sind die Absorptionsstreifen durch Einführung der Nitrogruppe gegen das blaue Ende des Spectrums hin verschoben worden, jedoch ist der Grad der Verschiebung bei Körpern verschiedener Constitution ein verschiedener. Die Spectren aller untersuchten Nitroverbindungen weisen die Absorptionsstreifen viel undeutlicher und schlechter begrenzt auf, als jene der einfachen Substanzen. Ferner ist wie bei Substitution von Wasserstoff durch Methyl, so auch hier zu bemerken, dass in zweistreifigen Spectren der dem Blau benachbartere Streifen um weniger Wellenlängen, als der dem rothen Ende des Spectrums näher liegende Streifen verschoben wird.

Es ist jedoch nicht zu vergessen, dass in dem oben mitgetheilten Beobachtungsmateriale auch zwei Fälle enthalten sind, welche Ausnahmen bilden von der Regel, dass die Einführung der Nitrogruppe Verschiebung der Absorptionen gegen Violett bedingt. Es sind dieses das Tetranitrofluoresceïn und Dibromdinitrofluoresceïn in alkoholischer Lösung, während diese Körper in wässerigen Lösungen dem oben aufgestellten Satze folgen.

Einführung von NH_2.

Die Amidogruppe übt einen ähnlichen Einfluss auf die spectralanalytischen Eigenschaften einer Verbindung wie die Nitrogruppe aus; es geht dieses aus folgenden Beobachtungen hervor:

Die Lage der Dunkelheitsmaxima in den Absorptionsstreifen der Lösungen			
von	in	wurde beobachtet mit einer Wellenlänge von Milliontel-Millimetern	durch
Alizarin	Chloroform	609,5	G. Krüss
Amidoalizarin	"	531,3	"
β-Amidoalizarin	"	540,3	"
Alizarin	koncentrirter Schwefelsäure	499,4	"
Amidoalizarin	"	495,2	"
Indigo	"	605,1	G. Krüss und S. Oeconomides
Amidoindigo	"	588,9	"

Auch hier findet durch Einführung der Amidogruppe eine Verschiebung der Absorptionsstreifen nach Blau hin statt.

Einführung von Brom.

Der Eintritt von Brom in eine organische Verbindung wirkt entgegengesetzt wie derjenige einer Amido-, oder Nitrogruppe und in gleichem Sinne wie der Eintritt solcher Gruppen, durch welche der Kohlenstoffgehalt der Verbindung erhöht wird. Alle bekannten Messungen, welche für diese Regel sprechen, sind in folgender Tabelle (S. 691) in chronologischer Reihenfolge zusammengestellt.

In diesem Beobachtungsmaterial sind jedoch zwei Fälle zu finden, in denen die Einführung von Brom nicht wie gewöhnlich eine Verschiebung der Absorptionsstreifen gegen Roth, sondern gegen Violett bedingt, So wurde gefunden für die Dunkelheitsmaxima der Absorptionsstreifen von:

Amidoindigo . . . . $\lambda = 588,9$,
Dibromamidoindigo . . . . . $\lambda = 585,1$,
Alizarin . . . . . $\lambda = 609,5$; $\lambda_1 = 499,4$,
Bromalizarin . . . $\lambda = 515,0$; $\lambda_1 = 481,5$.

Unter den Spectren der Bromverbindungen finden sich also, ebenso wie unter denen der Nitroverbindungen zwei Ausnahmen, welche der gewöhnlichen Regel nicht folgen. Diese sind fast die einzigen Ausnahmen des aus oben mitgetheilten Messungen abzuleitenden Satzes, dass durch Einführung von Methyl, Aethyl, Oxymethyl, d. h. derjenigen Gruppen, welche den Kohlenstoff der Verbindung erhöhen, wie auch durch die Carboxylgruppe eine Verschiebung der Absorptionen im Spectrum einer Verbindung nach Roth bewirkt wird, dass jedoch eine Verschiebung der Absorptionsstreifen gegen das blaue Ende des Spectrums eintritt, wenn in einer organischen Verbindung ein Atom Wasserstoff durch die Nitro- oder Amidogruppe ersetzt wird.

Ueber den Einfluss von Wasserstoffzufuhr auf das Absorptionsspectrum einer Verbindung.

Während der Einfluss der Substitution von Wasserstoff durch verschiedene Radicale auf die Lage der Absorptionsstreifen im Spectrum

Die Lage der Dunkelheitsmaxima in den Absorptionsstreifen der Lösungen

von	in	wurde beobachtet mit einer Wellenlänge von Milliontel-Millimetern		durch
Indigo	Chloroform	604,8		G. Krüss und S. Oeconomides
Monobromindigo	„	606,3		„
Dibromindigo	„	623,0		„
Amidoindigo	concentrirter Schwefelsäure	588,9		G. Krüss
Dibromamidoindigo	„	585,1		„
Fluoresceïn	in Wasser unter Zusatz eines Alkali	494,0		„
Dibromfluoresceïn	„	504,8		„
Tetrabromfluoresceïn	„	515,9		„
Fluoresceïn	in Alkohol unter Zusatz eines Alkali	480,4		„
Dibromfluoresceïn	„	509,4		„
		I. Streifen	II. Streifen	
Dibromfluoresceïn	Alkohol	506,4	476,7	G. Krüss
Tetrabromfluoresceïn	„	515,0	488,4	„
Alizarin	concentrirter Schwefelsäure	609,5	499,4	„
Bromalizarin	„	515,0	481,5	„
Rosolsäure	in Wasser unter Zusatz eines Alkali	543,3		„
Tetrabromrosolsäure	„	566,4		„
Rosolsäure	in Alkohol unter Zusatz eines Alkali	569,4		„
Tetrabromrosolsäure	„	576,9		„
Pyrotartrylfluoresceïn	„	492,0		E. Hjelt und A. Sundell
Pyrotartryltetrabromfluoresceïn	„	592,0		„
		I. Streifen	II. Streifen	
Purpurin	concentrirter Schwefelsäure	520,1	489,8	G. Krüss
Brompurpurin	„	524,7	492,4	„
Flavopurpurin	„	533,5	495,4	„
Tribromflavopurpurin	„	537,4	498,4	„

einer Verbindung oben untersucht ist, soll im Folgenden mitgetheilt werden, was wir über den Einfluss von Wasserstoffzufuhr in organischen Verbindungen auf die Absorptionen im Spectrum wissen.

Zur Beantwortung dieser Frage liegt bis jetzt nur eine Untersuchung von M. Allhausse und G. Krüss[1]) vor, welche die Spectren der vierfach hydrirten Aminbasen von E. Bamberger einer genaueren spectroskopischen Messung unterzogen. Combinationen wie Diazobenzolchlorid + α-Naphtylamin und Diazobenzolchlorid + Tetrahydro-α-Naphtylamin kamen zum Vergleich. Es zeigen die Spectren dieser, wie der anderen unten aufgeführten Körper keine irgendwie annähernd messbaren Absorptions-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 22, 2065.

streifen; wohl aber besitzen alle diese Verbindungen eine scharfe und gut messbare Grenze der Absorption, welche das brechbare Ende ihrer Spectren verdunkelt. Um nun den Einfluss der Zuführung von Wasserstoff auf die Lage der Absorptionen zu erkennen, wurde diese Absorptionsgrenze bestimmt in den Spectren der Lösungen unten aufgeführter Körper, und zwar waren die Concentrationen der Lösungen so gewählt, dass die aufgelösten Gramme Substanz bei zwei mit einander zu vergleichenden Körpern sich verhielten wie die Moleculargewichte dieser Körper[1]). So enthielten bei den zum Vergleich kommenden Lösungen gleiche Volumina eine gleiche Anzahl von Molekeln, und bei Untersuchung dieser Auflösungen in gleicher Schichtendicke musste das Licht eine gleiche Anzahl Molekel der hydrirten, beziehungsweise nicht hydrirten Verbindungen passiren. Die Lage der Absorptionsgrenze gab demnach direct Aufschluss über den Einfluss der Hydrirung auf die Lagerung der Absorptionen im Allgemeinen. Gemessen wurden:

Combination aus	Wellenlängen der Absorptionsgrenzen
Diazobenzolchlorid + α-Naphtylamin	557,6
" + Tetrahydro-Naphtylamin	538,5
Diazobenzolsulfosaures Natron + α-Naphtol	562,2
" " + Tetrahydro-α-Naphtol . . .	505,6
Diazobenzolchlorid + α-Naphtol	534,6
" + Tetrahydro-α-Naphtol	492,9
Diazobenzolsulfosaures Natron + α-Naphtylamin	569,8
" " + Tetrahydro-α-Naphtylamin .	532,3
Diazobenzolsulfonsäure + α-Naphtylamin	531,3
" + Tetrahydro-α-Naphtylamin	508,2

Aus diesen Messungen geht hervor, dass eine Addition von Wasserstoff zu einem organischen Farbstoff die Absorptionen im Spectrum desselben nach Blau hin verschiebt.

Was die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspectrum im Allgemeinen anbetrifft, so sind dieselben identisch mit denjenigen zwischen Farbe und Zusammensetzung einer Verbindung; denn Farbe einer Substanz ist die Resultante des von der betreffenden Verbindung nicht absorbirten Lichtes. Untersucht man also einen Farbstoff in der Weise mittelst des Spectroskopes, dass man genau misst, welche Lichtarten von eventuell technisch verwendeten Lösungen des Farbstoffes durchgelassen werden und welche durch Absorption verloren gehen, so kann man an der Hand der oben mitgetheilten Gesetzmässigkeiten ziemlich genau voraussagen, wie die Farbe eines von der ersteren Verbindung durch Substitution abgeleiteten Derivates beschaffen sein wird. Besitzt zum Beispiel die Grundsubstanz im Spectrum einen Streifen, welcher das Blau absorbirt, so wird durch Einführung von Methyl oder Aethyl ein Körper erhalten, in dessen Farbe mehr Blau und weniger Grün zur Wirkung

[1]) Siehe E. Koch, Ann. d. Phys. u. Chem. 32, 167.

kommt; hat dagegen die Muttersubstanz im Roth einen Absorptionsstreifen, so wird die Farbe derselben durch Aethylirung rother, indem der Streifen gegen Ultraroth hin verschoben wird. So ist die Beurtheilung, welchen Einfluss die Substitution eines Farbstoffes durch verschiedene Gruppen auf die Farbe desselben haben wird, an der Hand obiger Resultate nur dann eine zuverlässige, wenn man zuvor sich genau mit dem Absorptionsspectrum des Farbstoffes selbst bekannt gemacht hat. Derartige Anwendungen der Spectroskopie können der Farbentechnik sicherlich in vielen Fällen Nutzen bringen.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass die ziemlich grosse Anzahl von Belegen, welche oben für die gesetzmässigen Verschiebungen der Absorptionsstreifen gebracht wurde, vielleicht geeignet ist, auch einiges Licht auf die innere Molecularbewegung der Körper zu werfen[1]).

Die inneren Molecularbewegungen werden beherrscht, erstens durch diejenigen Kräfte, mit welchen Molekel auf Molekel wirkt, durch die sogenannten physikalischen Molecularkräfte, zweitens durch die chemischen Kräfte, welche zwischen den Atomen einer Molekel wirken, durch die Kräfte, welche die chemische Constitution der Molekel bedingen. Sollte der Einfluss der letzteren Kräfte auf die Molecularbewegung erforscht werden, so versprach ein vergleichendes Studium von Absorptionsspectren verwandter Verbindungen am meisten Erfolg; von einem Studium der Emissionsspectren konnte in dieser Richtung von vornherein Aufschluss nicht erwartet werden, da diese Spectren nach Helmholtz, Moser, Ciamician, E. Wiedemann fast alle nur von den Bewegungen der isolirten Atome Kunde geben.

Auch die Absorptionsspectren von Gasen konnten nur ein sehr beschränktes Versuchsmaterial liefern, weshalb zur Untersuchung der Absorptionsspectren flüssiger, wie fester Körper geschritten werden musste; dieses ist in Obigem geschehen.

Es war hierbei zu berücksichtigen, dass je näher sich Molekel an Molekel befindet, je mehr also die Körper sich dem festen Zustande nähern, dass dann auch um so mehr die sogenannten physikalischen Kräfte zwischen den Molekeln zur Geltung kommen. Wenn deshalb der Einfluss der chemischen Kräfte auf die innere Molecularbewegung richtig erkannt werden sollte, so mussten die zu untersuchenden Körper möglichst unter den gleichen Bedingungen dem Versuche unterworfen werden, damit nicht z. B. bei Veränderung des Lösungsmittels, der Temperatur u. s. w. die Grösse der physikalischen Kräfte zwischen den Molekeln geändert würde, dieselben hingegen als Constanten, und jede Aenderung in der inneren Molecularbewegung als durch Aenderung der Constitution der betreffenden Körper bewirkt, angesehen werden mussten. Auch diese Versuchsbedingungen wurden bei obiger Untersuchung der Absorptionsspectren erfüllt, indem stets bei Zimmertemperatur gearbeitet, und verwandte Verbindungen in gleichem Lösungsmittel untersucht wurden.

Was nun die näheren Beziehungen der Absorptionen im Spectrum einer Verbindung zur inneren Molecularbewegung derselben anbetrifft, so kann nach der Erklärung, welche nicht nur für die Entstehung der

---

[1]) Gerhard Krüss: Ueber innere Molecularbewegung; Ber. der deutsch. chem. Ges. **18**, 2586.

Fraunhofer'schen Linien, sondern für die aller Absorptionserscheinungen Gültigkeit besitzt, jeder Körper, wenn Licht auf ihn fällt, nur diejenigen Schwingungen aus den Aetherwellen seiner Umgebung aufnehmen, mit welchen seine Molecüle bei der betreffenden Temperatur selbst zu schwingen im Stande sind[1]).

Ist also die Wellenlängen desjenigen Lichtstrahles, welcher von einer in Lösung befindlichen Substanz am stärksten absorbirt wird, bestimmt, so kann man nach der Formel

$$n = \frac{v}{\lambda}$$

aus der Geschwindigkeit des Lichtes (v) und der beobachteten Wellenlänge (λ) die Anzahl (n) derjenigen Schwingungen der in der Flüssigkeit befindlichen Molekeln berechnen, welche von allen an unser Auge gelangenden, als die intensivesten, die für die Substanz charakteristischten sind. Ebenso sind für eine vibrirende Saite die intensivesten Schwingungen derselben die für sie charakteristischten, denn sie erzeugen den Hauptton der Saite. In gleichem Sinne können wir die den Dunkelheitsmaxima der Absorptionsspectren entsprechenden Schwingungen der Molekel als Hauptschwingungen bezeichnen.

Aus der Formel $n = \frac{v}{\lambda}$ ist nun ersichtlich, dass bei Vergrösserung vom beobachteten λ, d. h. beim Näherrücken des beobachteten Dunkelheitsmaximums gegen Roth, die Schwingungszahl n kleiner werden muss, hingegen bei Verschiebung des Absorptionsmaximums, ausgedrückt durch λ, gegen Blau der Werth von n wächst.

Wenn aus dem oben mitgetheilten Beobachtungsmateriale folgte, dass durch Einführung von Methyl, Aethyl, Oxymethyl, Carboxyl, Brom u. s. w. in eine Verbindung die Dunkelheitsmaxima in den Absorptionsspectren nach Roth hin, durch Einführung der Nitro- oder Amidogruppe nach Blau hin verschoben werden, so folgt aus Diesem und der Schlussbetrachtung, dass die Molekel einer Verbindung um so weniger Hauptschwingungen in einer Secunde ausführen, je mehr Wasserstoffatome in derselben durch Methyl, Oxymethyl, Aethyl u. s. w., Carboxyl, oder durch Brom ersetzt sind. Ersetzt man jedoch Wasserstoff durch die Amido- oder Nitrogruppe, so werden die Hauptschwingungen der Verbindung beschleunigt.

Nachtrag.

Das Manuscript vorstehender Abhandlung war im Laufe des Jahres 1889 vom Verfasser dem Herausgeber überliefert worden. Eine Druck-

---

[1]) Ausserdem können nach Lommel auch noch diejenigen Schwingungszahlen durch die Undulationen der Molekel aufgenommen werden, welche halb, doppelt u. s. w. so gross als die der Molekel sind. Diesen Schwingungen entsprechen jedoch bedeutend geringere Absorptionen; sie kommen deshalb hier nicht in Betracht, da bei obigen Untersuchungen nur die Dunkelheitsmaxima der Spectren, welche den intensivesten Schwingungen der Molekel entsprechen, berücksichtigt sind.

legung konnte bis jetzt nicht stattfinden, weil die vorhergehenden Theile des Werkes noch nicht vollendet waren. Nun ist der Verfasser im Anfange des Jahres 1895 unter Zurücklassung des Manuscriptes verstorben, ohne seit 1889 dasselbe fortgesetzt zu haben. Es ist aber den Hinterbliebenen bekannt, dass er beabsichtigte, das Manuscript vor Veröffentlichung einer weitgehenden Ergänzung und Aenderung zu unterziehen; die Richtung, in welcher sich dieselben bewegen sollten, ist durch Notizen, die bei dem Manuscript niedergelegt waren, angedeutet. Ich konnte mich jedoch nicht entschliessen, an der Niederschrift des dahingegangenen Verfassers selbst etwas zu ändern, habe mich aber auf Aufforderung des Herausgebers bereit erklärt, einen den Gegenstand bis zum gegenwärtigen Augenblicke fortführenden Nachtrag zu liefern, dessen Inhalt sich zum Theil auf die hinterlassenen Notizen meines Bruders stützt.

Dr. Hugo Krüss.

---

1. Emissionsspectren.

Gesetzmässige Lagerung der Linien im Spectrum eines Elementes.

Die Balmer'sche Formel über die Vertheilung der Linien im Spectrum hat durch die Arbeiten von Kayser und Runge eine bedeutende Erweiterung erfahren[1]). Balmer konnte durch die Formel $\lambda = h\frac{n^2}{n^2-4}$ die Hauptlinien des Wasserstoffs darstellen, wenn er für n die Reihe der ganzen Zahlen von 3 bis 16 setzte. Kayser und Runge benutzten anstatt der Wellenlänge ihre reciproken Werthe, also die Schwingungszahlen, dann lautet die Balmer'sche Formel $\lambda^{-1} = A + Bn^{-2}$; sodann erweiterten sie diese Formel in den Ausdruck

$$\lambda^{-1} = A + Bn^{-2} + Cn^{-4}$$

und es zeigte sich, dass für eine ganze Reihe von Elementen einzelne Linien dadurch zu einer Serie zusammengefasst dargestellt werden. Das Linienspectrum einer grossen Anzahl von Elementen wurde auf diese Weise zerlegt in eine Hauptserie und mehrere Nebenserien; die Linien der Hauptserie sind scharf begrenzt, entstehen leicht und sind leicht umkehrbar, sie sind die charakteristischen Linien des Elementes, diejenigen der Nebenserien sind nach beiden oder nur nach einer Seite stark verbreitert.

Was die Willkürlichkeit anbetrifft, dass man die Ordnungszahl n für die erste Linie beliebig wählen kann, so zeigte sich, dass immer nur niedrige Werthe von n die erste Linie liefern und dass der niedrigste Werth von n, für welchen die Formel überhaupt einen positiven Werth giebt, der ersten wirklich gemessenen Linie entspricht, wenn diese nicht, was bisweilen vorkommt, ins Ultraroth fällt.

Die Untersuchungen von Kayser und Runge über die Spectren der Alkalien ergaben, dass alle Alkalien eine Anzahl von sehr leicht umkehr-

---

[1]) Abhdlgn. d. Berl. Acad. 1890; Wied. Ann. **41**, 302 (1890) und C. Runge, Rep. Brit. Ass. **58**, 576 (1888).

baren Linienpaaren besitzen, welche nach ihrer Formel über das ganze Spectrum vertheilt sind. Sie bilden die Hauptserie. Mit Ausnahme des Lithiums ist für ihre Linienpaare die Differenz der Schwingungszahlen der beiden Linien der vierten Potenz der Ordnungszahl umgekehrt proportional, z. B. für Natrium:

	Differenz der Schwingungszahlen	Verhältniss	Ordnungszahl	4. Potenz der Ordnungszahl	Verhältniss
Für das Paar D	172	3,13	3	81	1
„ „ „ bei 3303	55	1	4	256	3,16

Ausser der Hauptserie haben die Alkalien Nebenserien und zwar Li, Rb, Cs deren zwei, Na und K deren vier; je zwei Nebenserien sind congruent (mit Ausnahme des Li), so dass sie auch als eine Serie von Paaren aufgefasst werden können.

Die Schwingungsdifferenz aller Paare der Nebenserien ist für jedes Element die gleiche; es ist dieselbe, welche das erste Paar ($n = 3$) der Hauptserie hat. Diese Schwingungsdifferenz scheint also besonders charakteristisch für das Element zu sein und demgemäss mit der chemischen Natur desselben in Beziehung zu stehen. Diese Beziehung drückt sich dadurch aus, dass die Quadratwurzeln der Schwingungsdifferenzen sehr nahe proportional dem Atomgewicht sind.

	Na	Ka	Kl	Cs
Schwingungsdifferenzen	172	568	2344	5450
Quadratwurzel der Schwingungsdifferenzen × 1,706 .	23	40,6	82,6	126
Atomgewicht	22,996	39,09	85,2	132,7

Die Constanz der Schwingungsdifferenz wurde von V. A. Julius auch bei Na, Mg und Al beobachtet[1]).

Die von Kayser und Runge festgestellten Constanten für die Alkalien sind:

	A			B			C		
	Hauptserie	1. Nebenserie	2. Nebenserie	Hauptserie	1. Nebenserie	2. Nebenserie	Hauptserie	1. Nebenserie	2. Nebenserie
Li	43584	28586	28666	133669	109625	122391	1100084	1847	231700
Na	41536	24476	24549	129985	110122	120726	803301	3257	197913
K	35086	21991	22021	126983	114450	119393	625318	111241	63743
Rb	33764	20939	—	125521	121193	—	562255	133207	—
Cs	31483	19743	—	125077	122869	—	489883	311224	—

Hier tritt eine vollkommene Gesetzmässigkeit hervor. Die erste Constante nimmt in allen drei Serien mit wachsendem Atomgewicht ab, d. h. alle drei Serien rücken nach dem rothen Ende des Spectrums. Die zweite und dritte Constante nehmen für die Hauptserie und die zweite Nebenserie ebenfalls ab, für die erste Nebenserie dagegen zu, d. h. die

[1]) Ann. de l'éc. polyt. de Delft 5, 118, 1889.

Linien der Hauptserie und der zweiten Nebenserie rücken näher an einander mit wachsendem Atomgewicht, die der ersten Nebenserie rücken weiter aus einander.

Gleichzeitig mit Kayser und Runge kam auch Rydberg[1]) auf eine ähnliche Formel. Dieselbe lautet

$$\lambda^{-1} = A + B n^{-2} - 2 \mu B n^{-3}.$$

Rydberg gab an, die Constante B sei für alle Elemente ein und dieselbe, nämlich 109721.6, welchen Werth die Balmer'sche Formel für Wasserstoff ergiebt. Jedoch zeigt die Rechnung, dass solches nicht vollkommen der Fall ist, so dass man B nicht als eine Constante ansehen darf.

In Bezug auf die Elemente der zweiten Mendelejeff'schen Gruppe hatten Liveing und Dewar[2]) zuerst auf die Triplets bei Mg, Zn und Ca aufmerksam gemacht, welche abwechselnd scharf und unscharf sind. Hartley[3]) fand, dass die Schwingungsdifferenzen der drei Linien für alle Triplets constant sind. Kayser und Runge[4]) hatten gezeigt, dass in einigen dieser Elemente Serien vorkommen. Ames[5]) wies nach, dass der Bau der Spectren von Zn und Cd ein analoger sei. Rydberg[6]) gab an, dass alle Elemente der zweiten Gruppe zwei Serien von Triplets besässen, welche an derselben Stelle endigen. Die Schwingungsdifferenz zwischen der ersten und zweiten Linie wachse etwas schneller als das Quadrat des Atomgewichtes.

Kayser und Runge[7]) fanden dieses Resultat Rydberg's nicht bestätigt; sie fanden, dass in der Gruppe des Mg der Quotient aus der Schwingungsdifferenz und dem Quadrate des Atomgewichtes mit dem Wachsen des letzteren abnimmt, während er in der Gruppe des Zn wächst.

In beiden Gruppen rücken mit wachsendem Atomgewicht die Serien nach den rothen Ende des Spectrums, was sich dadurch ausspricht, dass in der Formel $10^8 \lambda^{-1} = A - B n^{-2} - C n^{-4}$ die Constante A, welche ja die Schwingungszahl der letzten Linie (für $n = \infty$) ist, abnimmt. Die gesetzmässige Aenderung auch der anderen Constanten geht aus folgenden Zahlen hervor:

	Erste Nebenserie			Zweite Nebenserie		
	A	B	C	A	B	C
Mg	39796,10	130389	1432090	39836.74	125471	518781
Ca	33919,51	123547	961696	34041.17	120398	346097
Sr	31030,64	122328	837473	—	—	—
Zn	42945,32	131641	1236125	42954.59	126919	532850
Cd	40755,21	128635	1289619	40797.12	126146	555137
Hg	40159,60	127484	1252695	40217.98	126361	613268

Die mittlere Constante B schwankt hier nur zwischen 120 und 132, während sie sich bei den Alkalien zwischen 110 und 122 bewegte.

---

1) C. R. 110, 394, 1890; Zeitschr. für phys. Chem. 5, 227, 1890. — 2) Phil. Trans. 174, 1883. — 3) Chem. News 43, 287, 1881; Journ. Chem. Soc. 84, 390, 1883. — 4) Rep. Brit. Ass. 58, 576, 1888. — 5) Phil. Mag. (5) 30, 33, 1890. — 6) A. a. O. — 7) Wied. Ann. 43, 385, 1891.

Sodann untersuchten Kayser und Runge[1]) auch die Spectren von Kupfer, Silber und Gold, bei denen die gesetzmässig vertheilten Linien nur einen kleinen Bruchtheil aller Linien ausmachen.

Die Schwingungsdifferenzen der Paare in allen drei Spectren wachsen wieder mit wachsendem Atomgewicht:

	$\frac{1}{D}$	Atomgewicht
Cu . . .	248,5	63,2
Ag . . .	920,8	107,7
Au . . .	3816,6	196,2

Nach Lage der Serien bei den Elementen der ersten beiden Gruppen des Mendelejeff'schen Systems zerfallen diese in vier Abtheilungen:

A) Li, Na, K, Rb, Cs;
B) Cu, Ag, Au;
C) Mg, Ca, Sr;
D) Zn, Cd, Hg.

In jeder dieser vier Abtheilungen zeigt sich vollkommene Homologie, und es rücken in jeder die sämmtlichen Serien mit wachsendem Atomgewicht in gesetzmässiger Weise nach Roth. Geht man dagegen zu höherem Atomgewicht von Gruppe zu Gruppe, so rücken die Serien nach dem violetten Ende.

Kayser und Runge machten noch besonders darauf aufmerksam, dass man, um die verschiedenen Elemente unter analogen Umständen zu haben, nicht alle bei derselben Temperatur untersuchen dürfte. Wenn also bei Benutzung einer Bogenlampe von 3 bis 4000° die Alkalien, die einen niedrigen Schmelzpunkt besitzen, die Serien sehr vollständig zum Vorschein bringen, so liegt der Schluss nahe, dass für andere Elemente mit höherem Schmelzpunkte die Serien desto weniger charakteristisch werden müssen, je höher der Schmelzpunkt des betreffenden Elementes ist.

Von den Elementen der dritten Mendelejeff'schen Gruppe haben Kayser und Runge[2]) Aluminium, Indium und Thallium näher untersucht. Die Schwingungsdifferenzen aller Paare desselben Spectrums sind auch hier dieselben, sie wachsen von einem Element zum anderen etwa wie die Quadrate der Atomgewichte. Bildet man die Quotienten aus diesen Grössen so erhält man für

Al . . .	0,1534
In . . .	0,1721
Tl . . .	0,1879

An den Constanten der Formeln ist zu erkennen, dass die drei Spectren gesetzmässig zusammenhängen.

Mit wachsendem Atomgewicht rücken auch hier die charakteristischen Linien nach dem Roth, wie solches auch H. Wilde[3]) gefunden hat.

Die Elemente der vierten und fünften Mendelejeff'schen Gruppe sind nur zum kleinsten Theile zu solchen Untersuchungen geeignet, weil sie zum Theil nicht in genügender Menge und Reinheit zu beschaffen sind, zum Theil im elektrischen Bogen nur wenige Linien geben. Kayser und Runge[4]) beschränkten sich deshalb auf Zinn und Blei aus der vierten und Arsen, Antimon und Wismuth aus der fünften Gruppe. Es sind in

---

[1]) Wied. Ann. 46, 225, 1892. — [2]) Wied. Ann. 48, 126, 1893. — [3]) Proc. Roy. Soc. 53, 369, 1893. — [4]) Wied. Ann. 52, 93, 1894.

allen diesen Spectren Gruppen von Linien von ihnen gefunden, die sich mit constanter Schwingungsdifferenz mindestens dreimal wiederholen.

Beziehungen zwischen den Spectren einer Verbindung und derjenigen ihrer Bestandtheile.

Grünwald's mathematische Spectralanalyse hat eine scharfe Kritik von J. S. Ames[1]) und H. Kayser[2]) gefunden. Zunächst wurde darin auf Grund des Aussehens des Bandenspectrums des Wasserdampfes es als ganz undenkbar erklärt, dass dasselbe durch Zusammenlegung einiger Linienspectren entstehen könne, sodann aber darauf hingewiesen, dass die von Grünwald zur Stütze seiner Theorie hervorgehobene Uebereinstimmung in den Linien des Wasserdampf- und des Wasserstoffspectrums deshalb von keiner Bedeutung sei, weil bei der verhältnissmässig grossen Anzahl von Linien, also bei dem geringen Abstande derselben von einander unter Berücksichtigung der wahrscheinlichen Messungsfehler, selbst bei völliger Unabhängigkeit der Spectren von einander nothwendigerweise eine grössere Anzahl von Coincidenzen vorhanden sein muss. Kayser wies solches mit Hülfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung nach, Grünwald[3]) wollte allerdings seine Gründe nicht gelten lassen, während C. Runge[4]) sich auf Kayser's Seite stellte.

2. Absorptionsspectren.

Während G. Krüss[5]) und Andere feststellten, dass jede Veränderung in der Molekel, insbesondere jeder Ersatz von Wasserstoff durch andere Elemente oder durch Radicale die Absorptionsverhältnisse in bestimmtem Sinne ändert und dass, wie auch Stenger[6]) hervorgehoben hat, Aenderungen der Absorption stets mit Aenderungen in der Molecularbeschaffenheit parallel gehen, stellte Ostwald[7]) den Satz auf, dass die Farbe der sämmtlichen Salze mit einem farbigen Ion und beliebigen farblosen Ionen in verdünnten Lösungen identisch die gleichen sein müssen.

Zu den Versuchen, welche diese Behauptung erhärteten, benutzte Ostwald natürlich genügend verdünnte Lösungen, in welchen der Einfluss der unzersetzten Molekeln ein verschwindender war. Dass die Absorptionsstreifen bei verschiedener Verdünnung an verschiedenem Orte im Spectrum liegen in Folge des Einflusses der Verdünnung auf den Brechungsexponenten nach Maassgabe der Kundt'schen Regel, ist bekannt. Ostwald zeigt dieses nochmals an dem Beispiel des Kaliumsalzes von Jodeosin:

Verdünnung	Rand des Streifens, Einstellung im Apparat
1000 l	2682,5
1100 „	2685,9
1300 „	2694,9
1500 „	2700,5
2000 „	2714,9

Es wanderte also der Streifen für eine Verdünnung vom einfachen auf das doppelte um 32,4 Trommeltheile seines Spectralapparates.

---

[1]) Nature 1888, 38. — [2]) Chemiker-Zeitung 13, Nr. 100 und 102, 1889. — [3]) Daselbst 14, Nr. 20, 1890. — [4]) Phil. Mag. [5] 29, 462, 1890. — [5]) Siehe S. 683 ff. — [6]) Wied. Ann. 33, 577, 1888. — [7]) Abhdlgn. der math. phys. Cl. d. sächs. Ak. d. Wiss. 18, 281, 1892.

Von der grösseren Anzahl von Beispielen, die Ostwald giebt, seien hier nur die Versuche mit verschiedenen Permanganaten angeführt, die sich auf vier Absorptionsstreifen (I—IV) beziehen. Die Zahlen bedeuten Trommeltheile des Apparates, neben dieselben sind die mittleren Fehler der Einstellungen gesetzt:

Verdünnung 500 l, Schichtendicke 0,308 cm

	I	II	III	IV
Wasserstoff . .	2601 ± 0,5	2698 ± 0,8	2804 ± 0,7	2913 ± 1,7
Kalium	2600 ± 1,3	2697 ± 0,1	2803 ± 0,9	2913 ± 1,1
Natrium . . .	2602 ± 1,2	2698 ± 0,8	2803 ± 0,7	2913 ± 0,8
Ammonium . .	2601 ± 1,3	2698 ± 0,4	2802 ± 0,1	2913 ± 0,1
Lithium . . .	2602 ± 0,2	2700 ± 0,2	2804 ± 0,8	2914 ± 1,7
Baryium . . .	2600 ± 0,9	2699 ± 0,8	2804 ± 0,6	2914 ± 1,3
Magnesium . .	2602 ± 0,8	2700 ± 0,6	2802 ± 0,7	2912 ± 1,8
Aluminium . .	2603 ± 0,4	2699 ± 0,9	2804 ± 0,9	2914 ± 0,7
Zink	2602 ± 0,5	2699 ± 0,7	2802 ± 1,2	2912 ± 1,1
Kobalt	2601 ± 0,2	2698 ± 0,1	2803 ± 0,9	2912 ± 1,7
Nickel	2603 ± 0,5	2700 ± 0,7	2804 ± 0,7	2913 ± 1,8
Cadmium . . .	2600 ± 0,1	2700 ± 0,2	2803 ± 0,8	2913 ± 1,4
Kupfer	2602 ± 1,2	2699 ± 0,1	2803 ± 0,9	2913 ± 0,8

Die Absorptionsspectren sämmtlicher 13 Permanganaten sind also vollkommen gleich.

Dasselbe Ergebniss erhielt Ostwald für Fluoresceïn, Eosin, Jodeosin, Dinitrofluoresceïn, Orinphtaleïn, Rosolsäure, Diazoresorcin, Diazoresorufin, Chromoxalate, Safrosin, p-Rosanilin, Anilinviolett, Chrysanilin, Chrysoïdin, so dass er seine Behauptung vollkommen bestätigt fand. Als Ursachen, welche die Erkennung dieser einfachen Beziehung stören können, wurde einerseits im Falle schwacher Säuren oder Basen die Hydrolyse erkannt, andererseits die Bildung nicht löslicher und demgemäss sich nicht dissocirender Salze. Eine dem letzteren Umstande ähnliche Erscheinung, nämlich die Bildung zweier oder mehrerer verschiedener Verbindungen von verschiedener Löslichkeit würde nach Ostwald's Meinung das entgegengesetzte Resultat, welches Gerhard Krüss[1]) erhielt, erklären.

Dagegen fand G. Magnanini[2]) die Ostwald'sche Hypothese, dass die Färbung der Salzlösung von den freien Ionen herrühre, nicht bestätigt, ebensowenig, dass der dissociirte Theil einer Lösung anders gefärbt sei als der nicht dissociirte. Magnanini fand z. B., dass Kalium-, Natrium- und Ammonium-Violurat dieselbe Absorption ausüben, obschon nur die Salze gefärbt, die Ionen ungefärbt sind. Dass die Färbung von den Salzen selbst, welches auch ihr Dissociationszustand sein möge, und nicht von den freien Ionen herrührt, folgte aus der ferneren Beobachtung Magnanini's, dass die betreffenden Salze selbst bei stärkster Verdünnung ihre Färbung nicht verlieren, so dass also gleiche Absorptionsspectren verschiedener Salzlösungen nicht nothwendig die Gegenwart eines und desselben gefärbten Iones voraussetzen.

Dasselbe Resultat erhielt Magnanini[3]) in Bezug auf Lösungen von Chromoxalaten und Chromosulfocyanaten.

---

[1]) Ber. d. Chem. Ges. 18, 1425, 1885. — [2]) Rendic R. Acc. dei Lincei, Rom [5], 2, 369, 1893, (Beibl. d. Ann. d. Phys. u. Chem. 17, 827, 1893). — [3]) Daselbst [5], 2, 17, 1893, (Wied. Beibl. 17, 926, 1893).

Demgegenüber hat Julius Wagner[1]) nachgewiesen, dass Magnanini sich darin irrt, dass die Violursäure farblos sei; er fand bei colorimetrischer Vergleichung der Absorption einer Violursäurelösung mit der eines Violurates und ebenso in verschiedenen Concentrationen der Violursäurelösung, dass deren Färbung dann gleich ist, wenn in beiden Lösungen gleich viele Violursäureionen von den hindurchgehenden Lichtstrahlen getroffen werden.

Magnanini[2]) scheint auf Grund neuerer Untersuchungen sich der Ostwald'schen Anschauung mehr anzuschliessen.

Gerhard Krüss hat nun in Folge der Veröffentlichung von Ostwald seine Messungen wiederholt. In Bezug auf das Eosin fanden sich die Ergebnisse dieser Messungen in seinem Nachlasse vor; jedoch ist dabei keine Andeutung über die Herstellung der Salze gegeben, es ist aber zu vermuthen, dass wiederum die von A. v. Baeyer angegebenen Methoden[3]) benutzt wurden. Die Messungen sind mit einem dem von Ostwald benutzten Instrumente gleichen Apparate gemacht und die Angaben auch wie dort in Trommeltheilen gegeben. Dabei bedeuten die grösseren Zahlen eine Verschiebung nach dem blauen Ende des Spectrums. Die Resultate sind für die Lage des Dunkelheitsmaximums des Absorptionsstreifens:

Natriumeosin	2944
Baryumeosin	2950
Kaliumeosin	2963,5
Aluminiumeosin	2967
Nickeleosin	2965
Basisches Bleieosin	2970
Neutrales Bleieosin	2971
Zinkeosin	2972

Diese Zahlen bestätigen im Wesentlichen die früher von Gerhard Krüss[4]) gemachte Angabe, dass bei den Salzen der Schwermetalle, gegenüber jenen der Leichtmetalle der Absorptionsstreifen etwas nach Blau hin verschoben ist. Ob der von Ostwald vermuthete Grund der Abweichung dieser Resultate von den seinigen zutreffend ist, lässt sich bei dem Mangel jeglicher Angabe über die Herstellungsweise der Salze nicht entscheiden.

Endlich sei noch angeführt, dass Carey Lea[5]) auf Grund einer grösseren Anzahl von Beispielen nachzuweisen gesucht hat, dass nicht das Ion, sondern das Atom der Träger der Farbe, sowie, dass die Farbe der Verbindungen im Allgemeinen eine periodische Function des Atomgewichtes sei.

M. Schütze[6]) hat durch Untersuchungen über den Zusammenhang der Farbe und Constitution der Verbindungen nachgewiesen, dass Wasserstoffaddition stets mit einer Verschiebung der Farbe (also auch der Absorptionsstreifen) nach Blau verbunden ist, wie solches schon M. Althausse und G. Krüss[7]) für die vierfach hydrirten Aminbasen nachgewiesen haben. Nach Schütze wirken Kohlenwasserstoffradicale stets entgegengesetzt, also nach dem rothen Ende des Spectrums verschiebend, ein.

W. Lapraik[8]) hat sich vornehmlich mit dem Studium der Spectren der Chromverbindungen beschäftigt. Daraus interessirt für den Zusammen-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 314, 1893. — [2]) Rendic R. Acc. dei Lincei, Rom [5], **4**, 60, 1895, (Wied. Beibl. **19**, 887, 1895). — [3]) Ann. Chem. Pham. 183, 40. — [4]) Ber. d. Chem. Ges. **18**, 1425, 1885. — [5]) Sill. Journ. **49**, 357, 1895. — [6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 109, 1892. — [7]) Ber. d. Chem. Ges. **22**, 2065, 1889. — [8]) Journ. f. prakt. Chem. [2], **47**, 305, 1883.

hang zwischen Spectrum und chemischer Natur das Resultat, dass das Band 710—692 in allen untersuchten Chromverbindungen, mit Ausnahme beim Kaliumchromcyanid, vorhanden ist, aber nicht immer an ganz identischen Stellen liegt, das Gleiche gilt für die breite Absorption im Grün von 650—550. Bei den Lösungen des Chromhydroxyds in fetten Säuren sind die Absorptionsbänder nach Roth verschoben, wenn das Moleculargewicht der Säuren wächst.

Auf ähnlichem Gebiete arbeitete A. Étard[1]) und theilte als Ergebniss mit: Die Salze des Chroms und die rothen des Kobalts besitzen wie diejenigen der seltenen Erden und des Urans feine Banden im Absorptionsspectrum. Diese Spectren sind solche der Molecüle, ähnlich denen der organischen Substanzen. Die Banden verschieben sich oder verschwinden für dasselbe Element nach der Natur der Molecüle des Lösungsmittels oder der beobachteten Verbindung.

Aus den angegebenen, nicht immer mit einander übereinstimmenden, ja sich häufig widersprechenden Forschungsergebnissen ist ersichtlich, dass die Art des Zusammenhanges zwischen der chemischen Natur der Elemente und ihrer Verbindungen und deren Absorptionsspectrum noch wenig sicher festgestellt ist, aber es geht ebenso zweifellos daraus hervor, dass ein solcher Zusammenhang überhaupt vorhanden ist, mag er nun durch die Eigenschaften der Atome, der Molecüle oder der Ionen bestimmt sein.

---

[1]) C. R. **120**, 1057, 1895.

Achtes Capitel.

Die Beziehungen zwischen optischem Drehungsvermögen organischer Substanzen und deren chemischer Zusammensetzung.

Von

Prof. Dr. H. Landolt
in Berlin.

INHALTSÜBERSICHT.

Der vorliegende Abschnitt ist ein Auszug aus des Verfassers Werk: „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und dessen praktische Anwendungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1898“ mit Einfügung der seit Mitte 1897 auf diesem Gebiete erschienenen neuen Arbeiten.

---

1. Allgemeine Verhältnisse der optischen Activität.

---

1. **Einleitung.** Einer Anzahl Substanzen kommt die besondere Eigenschaft zu, die Schwingungs- bezw. Polarisationsebene eines durchgeleiteten geradlinig polarisirten Lichtstrahles um einen gewissen Winkel gegen die ursprüngliche Lage zu drehen, und zwar entweder nach rechts oder nach links. Man bezeichnet solche Körper als optisch active oder circular polarisirende, und die Erscheinung selbst mit dem Namen optisches Drehungsvermögen.

Die zur Erkennung dieses Verhaltens, sowie zum Messen der Drehungswinkel dienenden Polarisationsapparate finden sich in der ersten Abtheilung dieses Lehrbuches: Physikalische Lehren von A. Winkelmann, S. 504 bis 512, eingehend beschrieben, und es wird hier die Kenntniss derselben vorausgesetzt.

Bei Erscheinung der optischen Activität zeigt sich:

a) Bei einer kleinen Anzahl von Krystallen anorganischer und organischer Substanzen, wenn der polarisirte Strahl eine Platte derselben durchläuft. Hier liegt die Ursache des Drehungsvermögens in der Structur der Krystalle, indem die Activität erlischt, sowie man die Körper durch Schmelzen oder Auflösen in den amorphen Zustand überführt. Die Wirkung wird daher als Krystalldrehung bezeichnet.

b) Bei einer sehr grossen Zahl ausschliesslich zu den Kohlenstoffverbindungen gehöriger Körper, wenn dieselben im flüssigen oder gelösten Zustande sich befinden. Diese sogen. Flüssigkeitsdrehung tritt auch noch auf, wenn man die Substanzen in den Zustand normalen Dampfes überführt, und sie wird daher nicht durch Molecülgruppen, sondern durch die chemischen Einzelmolecüle erzeugt. Demzufolge ist die Erscheinung auch als moleculare Drehung bezeichnet worden.

Im Folgenden sollen zunächst diese beiden Arten von Drehung näher charakterisirt werden.

2. **Krystalldrehung.** Diese erscheint nur bei solchen Krystallpolyëdern des regulären, hexagonalen und tetragonalen Systems, welche die in der Krystallographie als Enantiomorphie bezeichnete Eigenschaft besitzen, d. h. in zwei sogen. gewendeten Formen auftreten, welche gegenseitig nicht zur Deckung gebracht werden können. Das eine der gewendeten Polyëder ist das Spiegelbild des anderen.

Entsprechend den beiden enantiomorphen Formen erscheint jeder active Krystall in rechts- und linksdrehenden Individuen, deren Wirkung für eine gleiche Dicke der durchstrahlten Schicht genau übereinstimmt.

Die verschiedene Drehungsrichtung lässt sich in der geometrischen Ausbildung der Krystalle häufig durch das Auftreten sogen. hemiëdrischer oder tetartoëdrischer Flächen erkennen, welche in den beiden Arten von Individuen entgegengesetzt gelagert sind. Das bekannteste Beispiel hierfür liefert der Quarz [1]).

Bei jedem activen Krystalle verhält sich der beobachtete Drehungswinkel proportional der Dicke der angewandten Platte, gewöhnlich giebt man denselben bezogen auf 1 mm an. Ferner ist der Drehungswinkel abhängig von der Wellenlänge der angewandten Lichtart. Zu den Beobachtungen wird fast immer das homogene Licht der Natriumflamme angewandt, und man bezeichnet den hierbei erhaltenen Drehungswinkel mit α_D, da er sich auf Strahlen von der Wellenlänge der Fraunhofer'schen Linie D bezieht.

Bis jetzt ist die Krystalldrehung nur bei den Substanzen beobachtet worden, welche in der nachstehenden Tabelle unter Angabe des zugehörigen Krystallsystemes, sowie der Krystallgruppe (Bezeichnung nach Liebisch) aufgeführt sind:

	α_D für 1 mm
Reguläres System:	
(Tetartoëdrische Gruppe.)	
Natriumchlorat, $NaClO_3$	± 3,14°
Natriumbromat, $NaBrO_3$	2,17
Natriumsulfantimoniat, $Na_3SbS_4 + 9\,aq$	2,37
Natriumuranylacetat, $Na.UO_2(C_2H_3O_2)_3$	1,48
Hexagonales System.	
(Trapezoëdrisch-hemiëdrische Gruppe.)	
*Cinchonin-Antimonyltartrat, $C_{19}H_{22}N_2O.SbO.C_4H_4O_6 + 2^1/_2H_2O$	9,79
(Erste hemimorph-tetartoëdrische Gruppe.)	
Kaliumlithiumsulfat, $KLiSO_4$	3,44
Ammoniumlithiumsulfat, $(NH_4)LiSO_4$	—
Rubidiumlithiumsulfat, $RbLiSO_4$	—
Kaliumsulfat-Lithiumchromat, $K_2SO_4 + LiCrO_4$	1,93
(Trapezoëdrisch-tetartoëdrische Gruppe.)	
Quarz, SiO_2	21,723
Zinnober, HgS (rothes Licht 270 bis 300°)	—
Kaliumdithionat, $K_2S_2O_6$	8,39
Rubidiumdithionat, $Rb_2S_2O_6$	—
Calciumdithionat, $CaS_2O_6 + 4\,aq$ (grünes Licht 2,09°)	—
Strontiumdithionat, $SrS_2O_6 + 4\,aq$ (grünes Licht 1,64°)	—
Bleidithionat, $PbS_2O_6 + 4\,aq$	5,53
*Rubidiumtartrat, $Rb_2C_4H_4O_6$	10,18
*Cäsiumtartrat, $Cs_2C_4H_4O_6$	—
*Laurineencampher, $C_{10}H_{16}O$	0,65
*Maticocampher, $C_{12}H_{20}O$	1,92
*Patchoulicampher, $C_{15}H_{26}O$ [2])	1,325
Benzil, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$	24,84

---

[1]) Das Nähere über Enantiomorphie siehe in den Werken von: Th. Liebisch, Grundriss der physikalischen Krystallographie, Leipzig 1896, und P. Groth, Physikalische Krystallographie, 3. Aufl., Leipzig 1895. — [2]) Wahrscheinlich zu dieser Krystallgruppe gehörig.

(Ogdoëdrische Gruppe.)	α_D für 1 mm
Natriumperjodat, $NaJO_4 + 3\,aq$	$\pm 23{,}3^0$

Tetragonales System.

(Trapezoëdrisch-hemiëdrische Gruppe.)

Aethylendiaminsulfat, $(N_2H_4 . C_2H_4)H_2SO_4$	15,5
Guanidincarbonat, $(CH_5N_3)H_2CO_3$	14,58
Diacetylphenolphtaleïn, $C_{20}H_{12}(C_2H_3O_2)_2O_4$	19,7
Sulfobenzoltrisulfid, $(C_6H_5 . SO_2 . S)_2S$	—
Sulfotoluoltrisulfid, $(C_7H_7 . SO_2 . S)_2S$	—
*Strychninsulfat, $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 6\,aq$.	13,25
*Zinkbimalat, $Zn(C_4H_5O_5)_2 + 2\,aq$.	3,02

Die regulären Krystalle zeigen die Drehung der Polarisationsebene in jeder Richtung, die zum hexagonalen und tetragonalen System gehörigen nur in der Richtung der optischen Axe.

Die mit * bezeichneten Krystalle besitzen die Eigenschaft, auch im gelösten Zustande die Polarisationsebene zu drehen, es muss demnach hier den Einzelmolecülen selbst optische Activität zukommen. In diesen Fällen setzt sich die bei den Krystallen beobachtete Rotation zusammen aus der durch den krystallinischen Bau verursachten Drehung und der von den Molecülen bewirkten. So ist z. B. bei Maticocampher nachgewiesen, dass die circularpolarisirende Wirkung der Krystalle zu etwa $^5/_6$ von der Krystalldrehung und zu $^1/_6$ von der molecularen (oder Flüssigkeits-) Drehung herrührt [1]).

Die activen Krystalle bewahren ihr Drehungsvermögen in unvermindertem Grade, wenn sie in fein gepulverten Zustand übergeführt werden. Dies lässt sich z. B. bei Natriumchlorat beobachten, indem man Pulver desselben in einer nicht activen Flüssigkeit suspendirt, deren Brechungsexponent gleich ist demjenigen der Krystalle, wozu eine Mischung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff dienen kann. Bei passendem Verhältnisse wird das Krystallpulver unsichtbar, und man giesst sodann die Flüssigkeit in eine Polarisationsröhre, welche um ihre Längsaxe sich drehen lassen muss, um die festen Theilchen in Suspension zu erhalten.

3. **Flüssigkeitsdrehung. Moleculare Drehung.** Dieselbe tritt nur bei organischen Substanzen auf, und zwar theils in der Natur vorkommenden oder gewissen Derivaten derselben, theils durch Synthese dargestellten. Man kennt bis jetzt über 700 active Kohlenstoffverbindungen, welche folgenden Gruppen angehören:

1. Kohlenwasserstoffe.
   Methyläthylpropylmethan, Diamyl, Aethylamin u. s. w.
2. Alkohole mit 1 At. Sauerstoff.
   Methyläthylcarbinol, Amylalkohole und Derivate, Hexylalkohole.
3. Alkohole mit 2 At. Sauerstoff.
   Propylenglycol und Derivate, Diphenylglycol.

---

1) Näheres siehe Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 2. Aufl., 1898, S. 12 bis 16.

4. Alkohole mit 5 At. Sauerstoff.
   Arabit, Rhamnit, Quercit.
5. Alkohole mit 6 At. Sauerstoff.
   Mannit, Sorbit, Idit, Rhamnohexit, Inosit.
6. Alkohole mit 7, 8 und 9 At. Sauerstoff.
   Volemit, Glucoheptit, Mannoheptit, Glucooctit, Mannooctit, Gluconoit.
7. Säuren mit 2 At. Sauerstoff und Derivate.
   Valeriansäure, Capronsäure.
8. Säuren mit 3 At. Sauerstoff und Derivate.
   Aethylidenmilchsäure, Oxybuttersäure, Phenylglycolsäure, Tropasäure, Parasorbinsäure u. s. w., Alanin, Leucin, Cystin, Tyrosin.
9. Säuren mit 4 At. Sauerstoff und Derivate.
   Brenzweinsäure, Glycerinsäure, Phenyl-α-brommilchsäure, Phenyldibrompropionsäure u. s. w.
10. Säuren mit 5 At. Sauerstoff und Derivate.
   Trioxybuttersäure, Aepfelsäure und Derivate, Chlorbernsteinsäure, Methoxybernsteinsäure u. s. w., Asparaginsäure, Asparagin, Oxyglutarsäure, Glutaminsäure, Shikimisäure.
11. Säuren mit 6 At. Sauerstoff und Derivate.
   Weinsäure, Arabonsäure, Ribonsäure, Rhamnonsäure, Xylonsäure, Saccharinsäuren, Chinasäure.
12. Säuren mit 7 At. Sauerstoff und Derivate.
   Trioxyglutarsäure, Saccharonsäure, Gluconsäure, Gulonsäure, Mannonsäure, Idonsäure, Galactonsäure, Talonsäure, Rhamnohexonsäure.
13. Säuren mit 8 At. Sauerstoff und Derivate.
   Zuckersäure, Isozuckersäure, Mannozuckersäure, Idozuckersäure, Taloschleimsäure, Glucoheptonsäuren, Mannoheptonsäure u. s. w.
14. Säuren mit 9 und 10 At. Sauerstoff und Derivate.
   Glucooctonsäuren, Mannooctonsäuren, Pentoxypimelinsäuren, Gluconononsäure, Mannononononsäure.
15. Oxyaldehyde, Aldosen.
   Pentosen: Arabinose, Rhamnose, Fucose, Xylose, Lyxose.
   Hexosen: Glucose, Gulose, Mannose, Galactose, Talose, Sorbose, Idose, Rhamnohexose.
   Heptosen: Glucoheptose, Mannoheptose, Rhamnoheptose.
   Octosen: Glucooctose, Mannooctose.
   Nonosen: Glucononose, Mannononose.
16. Oxyketone, Ketosen.
   Fructose. — Invertzucker.
17. Disaccharide.
   Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Trehalose u. s. w.
18. Trisaccharide und Polysaccharide.
   Meletriose, Melezitose, Gentianose, Lactosin u. s. w.
19. Kohlenhydrate, $(C_6H_{10}O_5)_n$.
   Stärke, Dextrine, Glycogen, Inulin, Irisin u. s. w.

20. Gummiarten.
Arabin, Holzgummi u. s. w.

21. Pectinkörper.

22. Terpene und Campherarten.
   A. Aliphatische Terpene.
      Licaren, Licareol, Rhodinol, Citronellal u. s. w.
   B. Terpangruppe.
      1. Kohlenwasserstoffe: Limonen, Sylvestren, Phellandren.
      2. Alkohole: Menthol, Terpineol, Isopulegol.
      3. Aminbasen: Menthylamin.
      4. Ketone: Menthon, Pulegon, Carvon.
   C. Camphangruppe.
      1. Kohlenwasserstoffe: Camphen, Pinen, Isoterpen.
      2. Alkohole: Borneol, Fenchylalkohol, Camphenol u. s. w.
      3. Amine: Bornylamin, Fenchylamin.
      4. Ketone: Campher und Derivate, Fenchon, Caron u. s. w.
   D. Polyterpene.
      Sesquiterpene, Diterpene, Triterpene.

23. Aetherische Oele.
Bergamottöl, Terpentinöl, Kümmelöl, Lavendelöl u. s. w.

24. Harzsäuren.
Dextropimarsäure, Sylvinsäure, Podocarpinsäure u. s. w.

25. Alkaloide.
   A. Flüssige Alkaloide.
      Methylpiperidin, Aethylpiperidin, Propylpiperidin (Coniin), Nicotin.
   B. Feste Alkaloide:
      1. der Chinarinden: Chinin, Cinchonin, Conchinin u. s. w.,
      2. des Opiums: Morphin, Codeïn, Narcotin u. s. w.,
      3. der Strychnosarten: Strychnin, Brucin,
      4. der Aconitumarten: Aconitin, Atropin, Hyoscyamin u. s. w.,
      5. übrige Alkaloide: Pilocarpin, Colchicin, Hydrastin u. s. w.

26. Glucoside.
Amygdalin, Coniferin, Helicin, Salicin, Populin u. s. w. Künstliche Glucoside.

27. Bitterstoffe, indifferente Stoffe, Farbstoffe.
Santoningruppe: Santonin, Santoninsäure, Santonsäure u. s. w., Echicerin, Quassiin, Pikrotoxin, Hämatoxylin u. s. w.

28. Gallenstoffe.
Cholesterin, Glycocholsäure, Cholalsäure u. s. w.

29. Leimsubstanzen.
α-Glutin, β-Glutin, Chondrin.

30. Proteïnstoffe.
Albumin, Albumosen, Fibrinogen, Globulin, Krystallin, Syntonin, Albuminate, Caseïn u. s. w.

Die meisten dieser activen Kohlenstoffverbindungen kennt man in zwei isomeren Formen, von welchen unter gleichen Verhältnissen (Länge der

Schicht, Concentration der Lösung u. s. w.) die eine die Polarisationsebene um genau den gleichen Winkel nach rechts, wie die andere nach links dreht. Man nennt diese beiden Modificationen die optischen Antipoden der betreffenden Substanz und bezeichnet:

die rechtsdrehende Form mit + oder *d* (dextrogyr),
„ linksdrehende „ „ — „ *l* (lävogyr).

Wird eine organische *d*-Verbindung chemischen Umwandlungen ausgesetzt, so können die Derivate theils wieder rechtsdrehend, theils aber auch linksdrehend sein. Um die Abstammung von der ursprünglichen Substanz zu kennzeichnen, behält man innerhalb der Körpergruppe den Buchstaben *d* bei, ohne damit zugleich die Drehrichtung angeben zu wollen. Soll die letztere bemerkt werden, so kann dies durch Zufügen von + oder — geschehen, wodurch sich die Zeichen *d* (+) und *d* (—), und für die Derivate einer linksdrehenden Muttersubstanz *l* (+) und *l* (—) ergeben.

Diejenigen activen Kohlenstoffverbindungen, welche in der pflanzlichen oder thierischen Zelle auftreten, erscheinen in dieser fast immer nur in einer der beiden drehenden Formen, und die andere ist dann noch unbekannt. Dies ist der Fall bei den Di- und Polysacchariden, Kohlenhydraten $(C_6H_{10}O_5)_n$, Alkaloiden, Bitterstoffen, Glucosiden, Gallenstoffen, Leimsubstanzen und Proteïnkörpern. Nur bei einigen Terpenen und Campherarten hat man beide Antipoden in der Natur angetroffen, aber dann nicht in der gleichen Pflanze, so z. B. + und — Pinen in verschiedenen Pinusarten.

Bringt man gleiche Gewichtsmengen oder also gleiche Molecüle der zwei Antipoden einer krystallisirbaren Substanz zusammen, so vereinigen sie sich zu einer Verbindung, welche vollständig inactiv ist. Dieselbe lässt sich stets durch gewisse Mittel wieder in ihre activen Componenten spalten. Inactive Verbindungen dieser Art werden mit dem Namen Racemkörper bezeichnet, da der Hauptrepräsentant derselben die Traubensäure (Acidum racemicum) ist, welche aus *d*- und *l*-Weinsäure besteht. Als deren Zeichen ist der Buchstabe *r* (auch *dl* oder *d* + *l*) im Gebrauch.

Die Racemkörper entstehen immer, wenn versucht wird, eine active Substanz synthetisch darzustellen, indem bei den betreffenden chemischen Processen gleiche Mengen der *d*- und *l*-Verbindung sich bilden.

Bei gewissen Substanzen kann ausser der inactiven Racemform noch eine zweite inactive Modification auftreten, welche dadurch charakterisirt ist, dass sie sich nicht in active Antipoden spalten lässt. Derartige Formen treten bei Verbindungen auf, deren Molecül aus zwei gleich zusammengesetzten Atomcomplexen besteht, und es erklärt sich die Inactivität dieser Substanzen daraus, dass die beiden Molecülhälften entgegengesetztes Drehungsvermögen von gleicher Stärke besitzen. Diese sogen. constitutions-inactiven Modificationen werden mit *i* bezeichnet. Der Hauptrepräsentant derselben ist die Mesoweinsäure.

Substanzen von gewisser atomistischer Constitution können, wie später in §. 12 erörtert, mehrere Paare von activen Antipoden und somit auch mehrere *r*-Formen, sowie unter Umständen auch mehrere *i*-Modificationen liefern.

4. Maass des Drehungsvermögens. Specifische Drehung. Wie die von Biot[1]) im Anfange dieses Jahrhunderts ausgeführten grundlegenden Versuche ergeben haben, ist die Grösse des Drehungswinkels, welchen eine active Flüssigkeit im Polarisationsapparate zeigt, von folgenden Umständen abhängig:

a) Von der Länge der durchstrahlten Schicht, und zwar verhält sich der Winkel dieser genau proportional. — Als Einheit der Länge wird bei activen Flüssigkeiten 1 dm genommen.

b) Von der Wellenlänge des angewandten Lichtstrahles. Wie die Brechung des gewöhnlichen Lichtes nimmt unter normalen Verhältnissen auch die Drehung des polarisirten mit abnehmender Wellenlänge zu, sie ist also am kleinsten für rothe, am grössten für violette Strahlen. Ebenso wie bei den activen Krystallen (§. 2) wird zu den Beobachtungen meist das Licht der Natriumflamme benutzt.

Bestimmt man die Drehungswinkel für eine Anzahl Lichtstrahlen von bekannter Wellenlänge, so ergiebt sich ein Bild der Rotationsdispersion der Substanz. Diese kann normal verlaufen, wie z. B. bei Rohrzuckerlösung, Terpentinöl u. s. w. Man kennt aber auch Flüssigkeiten, wie z. B. wässerige Lösungen von Aepfelsäure oder Weinsäure, bei welchen die Drehung der Polarisationsebene mit zunehmender Brechbarkeit (oder abnehmender Wellenlänge) der Strahlen nicht regelmässig steigt, sondern bei irgend einer zwischen Roth und Violett liegenden Farbe ein Maximum oder auch ein Minimum hat. Ferner können sogar bei gewissen Concentrationen die Drehungswinkel mit abnehmender Wellenlänge sich erst verkleinern, sodann für gewisse Strahlen Null werden und schliesslich mit dem entgegengesetzten Vorzeichen wieder wachsen, so dass also eine Umkehrung der Drehrichtung eintritt. Derartige Erscheinungen bezeichnet man als anomale Rotationsdispersion[2]).

c) Von der Temperatur. Bestimmt man den Drehungswinkel einer Flüssigkeit bei steigenden Temperaturen und trägt dem Umstande Rechnung, dass die Länge der Röhre hierbei zunimmt (um 0,000 008 5 für 1⁰, wenn sie aus Glas besteht), so zeigt der auf eine gleiche Länge der Schicht berechnete Winkel bei den meisten Substanzen eine Abnahme. Dies kann herrühren von der gleichzeitig stattfindenden Verminderung der Dichte der Flüssigkeit, bezw. der Volumvermehrung, wodurch die Anzahl activer Theilchen in der durchstrahlten Schicht geringer wird. Ist dieser Umstand allein maassgebend, so müssen, wenn man die bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Drehungswinkel durch die bei den gleichen Wärmegraden ermittelten specifischen Gewichte der Flüssigkeit dividirt, die Quotienten constant bleiben. Dies zeigt sich aber bei keiner Substanz in genauem Grade, sondern es findet entweder eine Zunahme des Quotienten statt (Nicotin, Ester der *l*-Glycerinsäure, Weinsäure in Wasser u. s. w.) oder eine Abnahme (z. B. Terpentinöl, Rohrzucker in Wasser, Chinin in Alkohol). Endlich kann bei gewissen Körpern (Asparaginsäure, Aepfelsäure, Invertzucker) die Erscheinung auftreten, dass deren Drehung bei steigender Erwärmung erst abnimmt, bei einer

---

[1]) Biot, Mém. de l'Acad. 2, 41, 91 (1817). — [2]) Ueber die Bestimmung der Rotationsdispersion und die Verhältnisse derselben siehe Landolt, Optisches Drehungsvermögen 1898, S. 116 bis 142 und 378 bis 390.

gewissen Temperatur Null wird, und sodann in der entgegengesetzten Richtung sich vergrössert. So ist z. B. eine Invertzuckerlösung mit 17,21 g in 100 ccm bei gewöhnlicher Temperatur linksdrehend, bei 87° inactiv und darüber rechtsdrehend. — Aus allen diesen Verhältnissen geht hervor, dass die Wärme eine gewisse Aenderung der Atomgruppirung in den activen Molecülen bewirkt.

Um das Rotationsvermögen verschiedener activer Körper vergleichen zu können, sind die Drehungswinkel nicht nur auf die nämliche Länge der durchstrahlten Schicht, sondern auch auf eine gleiche Gewichtsmenge in der Volumeinheit Flüssigkeit enthaltener activer Theilchen zu beziehen. Bedeutet:

α den beobachteten Drehungswinkel,

l die Länge der angewandten Röhre in Decimetern,

S die Anzahl Gramme activer Substanz in 1 ccm Flüssigkeit,

so ist die in obigem Sinne bestimmte Grösse, welche nach Biot den Namen specifisches Drehungsvermögen und die Bezeichnung $[\alpha]$ erhalten hat, ausgedrückt durch:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l S}.$$

Die specifische Drehung giebt demnach denjenigen Drehungswinkel an, welchen eine Flüssigkeit zeigen muss, wenn sie in dem Volumen von 1 ccm 1 g active Substanz enthält, und in einer Schicht von 1 dm Länge auf den polarisirten Strahl wirkt.

Bei an und für sich flüssigen activen Körpern ist S durch deren Dichte d (Gewicht von 1 ccm in Grammen. Specifisches Gewicht bezogen auf Wasser von der Temperatur 4° als Einheit) gegeben und man hat:

$$\text{I.} \quad [\alpha] = \frac{\alpha}{l d},$$

wobei die Grössen α und d bei der nämlichen Temperatur bestimmt werden müssen.

Die specifische Drehung einer derartigen Substanz stellt eine charakteristische Constante dar, wenn zugleich die angewandte Lichtart, sowie die Temperatur und endlich die Drehungsrichtung beigefügt wird. So ist z. B. für:

$$\text{Nicotin } [\alpha]_D^{20^0} = -162{,}8.$$

Bei festen activen Körpern, welche mit Hülfe eines inactiven und chemisch indifferenten Lösungsmittels (Wasser, Alkohol u. s. w.) in den flüssigen Zustand übergeführt werden müssen, lässt sich die Grösse S auf zwei Arten bestimmen:

a) In einem Messkölbchen, dessen Inhalt V nach wahren Cubikcentimetern bei einer angenommenen Normaltemperatur (meist 20°) bekannt ist, werden m Gramme Substanz in der Flüssigkeit gelöst und bis zur Marke verdünnt. Berechnet man daraus:

c die Concentration, d. h. die Anzahl Gramme activen Stoffes in 100 ccm Lösung,

so ist $S = \frac{c}{100}$, und es folgt:

$$\text{II.} \quad [\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l\,c}, \quad \text{oder auch} \quad [\alpha] = \frac{\alpha\,V}{l\,m}.$$

b) Man löst in einem verschliessbaren Gefässe n Gramme active Substanz in f Grammen inactiver Flüssigkeit und bestimmt sodann die Dichte d der Lösung mittelst eines Pyknometers. Wird daraus berechnet:

$$p = \frac{100\,n}{n+f}, \text{ die Procente activen Stoffes in 100 g Lösung,}$$

so folgt $S = \frac{p\,d}{100}$, und es ist:

$$\text{III.} \quad [\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l\,p\,d}.$$

Dieses letztere Verfahren wird nur dann angewandt, wenn die Abhängigkeit der specifischen Drehung von der Zusammensetzung der Lösung untersucht werden soll. In sehr vielen Fällen genügt die einfachere Formel II.

Bei der Angabe der specifischen Rotation eines festen Körpers ist ausser der Drehungsrichtung stets beizufügen:

1. die Lichtart, auf welche sich α bezieht,
2. die bei der Bestimmung von α und d angewandte Temperatur,
3. die Art des benutzten Lösungsmittels,
4. die Concentration c der Lösung, oder der Procentgehalt p. (Im letzteren Falle zweckmässig auch die Dichte d, um p in $c = pd$ umrechnen zu können.)

Wie in der Folge erörtert, ändern die beiden letzteren Einflüsse das Drehvermögen oft in starkem Grade.

Die Form, in welcher die Beobachtungen mitzutheilen sind, damit die Grösse $[\alpha]$ den Werth einer Constanten erhält, zeigt sich aus folgenden Beispielen:

Campher:

Alkohol	$p =$ 9,69	$d_4^{20} =$ 0,8094	$[\alpha]_D^{20} = +$ 42,81°
„	„ = 49,81	„ = 0,8719	„ = + 46,93
Essigsäure . . .	„ = 15,88	„ = 1,0339	„ = + 44,02
„ . . .	„ = 65,25	„ = 0,9898	„ = + 50,81

d-Weinsäure:

Wasser	$c =$ 5	$[\alpha]_D^{20} = +$ 14,40°
Alkohol	„ = 5	„ = + 3,79
1 Vol. Alkohol + 1 Vol. Benzol .	„ = 5	„ = − 4,11

Strychnin:

Alkohol ($d = 0,865$)	$c =$ 0,91	$[\alpha]_D^{18} = -$ 128,0°
Chloroform	„ = 4,0	„ = − 130,0
„	„ = 1,5	„ = − 140,7

Molecularrotation $[M]$. Zur Vergleichung der Activität verschiedener chemischer Verbindungen müssen die specifischen Drehungen auf Mengen bezogen werden, welche im Verhältnisse der Moleculargewichte M stehen. Um unbequem grosse Zahlen zu vermeiden, nimmt man den hundertsten Theil der Werthe und setzt:

$$[M] = \frac{M}{100}[\alpha].$$

In diesem Falle drückt $[M]$ den Drehungswinkel aus, welcher auftreten müsste, wenn in dem Raume von 1 ccm 1 g-Molecül des activen Stoffes enthalten ist und die Dicke der durchstrahlten Schicht 1 mm beträgt.

5. **Constante specifische Drehung gelöster Substanzen.** Bei der Untersuchung wässeriger Lösungen von Rohrzucker hatte Biot[1]) im Jahre 1835 beobachtet, dass die Drehungswinkel proportional dem Zuckergehalte sich verhielten, und dasselbe ergab sich für Terpentinöl in verschiedenen Mischungen desselben mit Aether. Demzufolge stellte Biot folgendes Gesetz auf:

Wenn ein activer Körper in einer inactiven Flüssigkeit gelöst ist, welche keine chemische Wirkung auf ihn ausübt, so verhält sich der Drehungswinkel proportional der Gewichtsmenge activer Substanz in der Volumeinheit Lösung, und es stellt somit die specifische Drehung eine constante Grösse dar.

Nach unseren jetzigen Kenntnissen hat jedoch das Biot'sche Gesetz nur eine sehr beschränkte Gültigkeit. Bei Rohrzucker selbst ergaben spätere mit vervollkommneten Polarisationsapparaten ausgeführte Untersuchungen, dass mit zunehmender Verdünnung der Lösungen die specifische Drehung etwas zunimmt, und zwar vergrössern sich für die Abnahme der Concentration c von 86 auf 5, die Werthe $[\alpha]_D$ allmälig von $+ 65{,}62^0$ auf $66{,}61^0$, also um 1,5 Proc.

Bei einigen Substanzen zeigte sich jedoch innerhalb weiter Concentrationsgrenzen keine stetige Zu- oder Abnahme der Grösse $[\alpha]$, sondern nur kleine unregelmässige Schwankungen, welche auf Versuchsfehler zurückzuführen sind, so dass demnach die specifische Drehung als constant gelten kann. Solche Fälle sind z. B. folgende:

Milchzucker (krystallwasserhaltig) in Wasser:

$p =$ 2,35 bis 36. Im Mittel $[\alpha]_D = + 52{,}53^0$ (beob. 51,94 bis $53{,}18^0$).

Rhamnose (krystallwasserhaltig) in Wasser:

$c =$ 3 bis 30. Im Mittel $[\alpha]_D = + 8{,}53^0$ (beob. 8,48 bis $8{,}65^0$).

Parasantonid in Chloroform:

$p =$ 0,14 bis 48. Im Mittel $[\alpha]_D = + 890{,}9^0$ (beob. 887,9 bis $896{,}5^0$).

Nicotin in Benzol:

$p =$ 8,5 bis 84,4. Im Mittel $[\alpha]_D = - 164{,}00^0$ (beob. 164,29 bis $163{,}67^0$).

Cocaïn in Chloroform:

$p =$ 10 bis 25. Im Mittel $[\alpha]_D = - 16{,}31^0$ (beob. 16,28 bis $16{,}36^0$).

[1]) Biot, Mém. de l'Acad. **13**, 39.

6. Veränderlichkeit der specifischen Drehung mit der Concentration. Biot[1]) hatte zuerst im Jahre 1838 bei wässerigen Lösungen von Weinsäure die Beobachtung gemacht, dass die specifische Drehung mit abnehmender Concentration sich in erheblichem Grade vermehrt, und 1852 fand er[2]) bei anderen Substanzen ebenfalls solche Aenderungen, wie z. B. bei Lösungen von Campher in Alkohol oder Essigsäure, wo die Drehung mit wachsender Verdünnung eine Abnahme aufwies. Auch bei Rohrzucker stellte sich, wie schon §. 5 erwähnt, die Nichtconstanz der Werthe für [α] heraus. In Folge dessen machte Biot ausdrücklich darauf aufmerksam, dass allgemein die aus Lösungen abgeleiteten specifischen Drehungen mehr oder weniger variable Zahlen sind und demnach die Molecüle der activen Substanzen durch die Gegenwart der inactiven Flüssigkeitstheilchen eine Veränderung zu erleiden scheinen.

Dieser Erfahrungssatz wurde seitdem durch zahlreiche weitere Fälle bestätigt, und es ergab sich, dass sowohl die Zunahme als die Abnahme der specifischen Rotation eine ungefähr gleich häufig auftretende Erscheinung ist. Ein Zusammenhang des Sinnes dieser Aenderung mit der chemischen Natur der activen Körper lässt sich dabei nicht wahrnehmen, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:

Mit steigender Verdünnung der Lösung zeigt die specifische Rotation eine

Zunahme bei:	Abnahme bei:
d-Weinsäure (in Wasser)	*d*-Natriumhydrotartrat (Wasser)
d-Natriumtartrat (Wasser)	*d*-Kaliumtartrat (Wasser)
d (+) Diacetylweinsäureanhydrid (Aceton)	*d* (—) Diacetylweinsäure (Wasser, Alkohol)
d (—) Milchsaure Salze } (Wässeriger Alkohol)	*d*-Camphersäure (Alkohol, Essigsäure)
l (+) Milchsaure Salze } (Wässeriger Alkohol)	*d*-Camphersaure Salze (Wasser)
d-Cholalsaure Alkalien (Wasser)	*d*-Cholalsäure (Alkohol)
d-Glucuronsäure (Wasser)	*l*-Chinasaure Salze (Wasser)
d-Podocarpins. Natrium (Wasser)	*l*-Shikimisäure (Wasser)
d-Cinchonin (Alkohol, Chloroform)	*l*-β-Isocinchonin (Alkohol)
d-Cinchoninsalze (Wasser, Alkoh.)	*l*-β-Isocinchoninchlorhydrat (Wasser)
l-Apocinchoninchlorhyd. (Wasser)	*l*-Benzoylcinchonin (Alkohol)
d-Conchinin und Salze (Alk., Wasser)	*l*-Hyoscyamin (Alkohol)
l-Chinin und Salze (Alkohol, Wasser)	*d*-Coniin (Alkohol, Benzol)
l-Cinchonidin u. Salze (Alkohol, Wasser)	*d*-Coniinsalze (Alkohol)
l-Morphinsalze (Wasser)	*l* (—) Nicotin (Wasser, Alkohole, Anilin, Toluidin)
l-Strychnin, Brucin (Chloroform)	*l* (+) Nicotinsalze (Wasser)
l (—) Cocaïn (Chloroform)	
l (+) Cocaïnchlorhydrat (Alkohol)	
d-Rohrzucker (Wasser)	*d*-Dextrose (Wasser)
d-Maltose (Wasser)	*l*-Lävulose (Wasser)
l-Salicin (Wasser)	*d*-Xylose u. Rhamnose (Wasser)
	l-Phloridzin (Alkohol)
d (—) α-Nitrocampher (Benzol)	*d*-Campher (Alkohole, Essigsäure, Essigäther, Monochloressigäther, Benzol, Dimethylanilin)
d-Pinen (Alkohol)	*l*-Cholesterin (Chloroform).
l-Pinen (Alkohol, Essigs., Benzol)	
l-Menthol (Alkohol, Essigs., Benzol)	

[1]) Biot, Mém. de l'Acad. **15**, 93; Ann. chim. phys. [30] **10**, 385. — [2]) Biot, Ann. chim. phys. [3] **36**, 257.

Was die Ursache der Aenderung der specifischen Drehung bei wechselnder Concentration betrifft, so ist diese je nach der Natur der Substanzen verschieden. Man hat sie in einer Reihe von Fällen mit Bestimmtheit erkannt und zwar hauptsächlich in folgenden:

a) Bei Körpern, welche Elektrolyte sind, steht die Zu- oder Abnahme der Drehung bei wachsender Verdünnung im Zusammenhange mit dem gleichzeitig fortschreitenden Grade der elektrolytischen Dissociation.

Schon vor langer Zeit war beobachtet worden, dass äquivalente Mengen verschiedener weinsaurer Salze in verdünnten wässerigen Lösungen nahezu die nämliche Drehung besitzen, gleichgültig, welches Metall sie enthalten (Landolt[1]), und dass ferner die specifische Rotation der verschiedenen Salze eines activen Alkaloids bei genügender Verdünnung ebenfalls constant wird, also sich unabhängig von der Natur der Säure erweist (Oudemans[2]). Die nachstehende Tabelle giebt ein Bild dieser Verhältnisse:

Tartrate (Landolt)		Chinate (Oudemans)			Chinamin (Oudemans)	Strychnin (Tykociner)
					1 Mol. Säure auf 1 Mol. Base	
In 100 ccm 7,69 g Weinsäure	$[M]_D^{20}$ des Salzes	In 100 ccm 2,6 g Chinasäure $C_7H_{12}O_6$	$[\alpha]_D$ der Säure	Säure	In 100 ccm 1,56 g Base $[\alpha]_D^{16}$ der Base	In 100 ccm 0,46 g Base $[\alpha]_D^{20}$ der Base
$Li_2 . C_4H_4O_6$	+ 58,1°	$K . C_7H_{11}O_6$	— 48,8°	HCl	+ 114,4°	— 34,1°
$(NH_4)_2$ „	63,0	Na „	48,9	HNO_3	116,5	34,1
Na_2 „	59,9	NH_4 „	47,9	$HClO_3$	116,1	—
K_2 „	64,4	$Ba(C_7H_{11}O_6)_2$	46,6	H_2SO_4	116,4	35,3
$Na . NH_4$ „	61,7	Sr „	48,7	H_3PO_4	117,3	34,4
$K . NH_4$ „	63,8	Ca „	48,7	H_3AsO_4	—	33,9
K . Na „	62,3	Mg „	47,8	CH_2O_2	114,7	34,0
K . AsO „	58,8	Zn „	51,0	$C_2H_4O_2$	116,2	34,0
$K . C_2H_5$ „	64,6			$C_2H_2O_4$	118,1	33,1
$Ba^1/_2C_2H_5$ „	63,0			$C_6H_8O_7$	—	33,9
Mg „	61,7					

Hädrich[3]) machte zuerst darauf aufmerksam, dass die übereinstimmende Drehung, welche die verschiedenen Salze einer activen Säure oder Base in äquimolecularen Lösungen zeigen, verständlich wird, sowie man annimmt, dass jene Körper als Elektrolyte sich bei stärkerer Verdünnung grösstentheils in die Ionen dissociirt haben, indem dann aus allen schliesslich die gleiche Menge activen Base- oder Säure-Ions entstanden sein muss.

Die Erscheinung, dass die specifische Rotation von activen Elektro-

[1]) Landolt, Ber. d. chem. Ges. 6, 1077. — [2]) Oudemans, Lieb. Ann. 197, 48, 66; 209, 38; Rec. Trav. chim. Pays Bas 4, 166; Tykociner, Rec. Trav. chim. 1, 144. — [3]) Hädrich, Ztschr. f. phys. Chem. 12, 476.

lyten, wie Säuren und Salzen, mit abnehmender Concentration steigt oder fällt und von gewissen Verdünnungen an constant wird, ist noch in vielen Fällen beobachtet worden. Eine Vergleichung der auftretenden Drehung mit dem gleichzeitig vorhandenen Dissociationsgrade, letzterer aus dem elektrischen Leitvermögen der Lösung bestimmt, hat z. B. Walden[1]) bei der α-Bromcamphersulfosäure, $C_{10}H_{14}BrO.SO_3H$, angestellt, wobei sich folgende Zahlen ergaben:

C	α_D^{20} für $l = 4$ dm	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$	Dissociationsgrad in Proc.
14,952	+ 55,20°	+ 92,3°	+ 287°	68,5
1,037	3,64	87,7	273	92,7
0,518	1,795	86,6	269	94,4
0,259	0,901	86,9	270	95,5

Das Säure-Ion dreht in diesem Falle also schwächer als die ursprüngliche Säure.

Vermindert man den Dissociationsgrad eines activen Körpers, indem man der Lösung andere, sich ebenfalls als Elektrolyte verhaltende Substanzen hinzufügt, so tritt eine Aenderung der Drehung ein. So wird z. B. durch Zusatz von Mineralsäuren die Rotation einer Weinsäurelösung vermindert und ebenso diejenige von Alkaloidsalzen. — Auf gleiche Weise wirken Alkalien vermindernd auf die Activität der Tartrate.

Löst man active Elektrolyte in Flüssigkeiten, welche eine geringere dissociirende Kraft als Wasser besitzen, wie Alkohol, Aceton u. s. w., so wird abermals die specifische Rotation im Vergleich zu der mit der letzteren erhaltenen einen anderen Werth annehmen, und zwar einen grösseren oder kleineren, je nachdem das active Ion stärker oder schwächer dreht, als das unveränderte Molecül. So vermehrt sich z. B., wie Walden[2]) gezeigt hat, das Drehungsvermögen der α-Bromcamphersulfosäure, sowie ihres Baryumsalzes in erheblichem Grade, wenn zu der wässerigen Lösung Aceton zugefügt wird, indem dann durch die Verminderung der Dissociation die Flüssigkeit eine grössere Anzahl Säuremolecüle enthält, welche stärker drehen, als das Säure-Ion.

Was die Drehung von Salzen aus activer Säure und Base betrifft, so muss diese in verdünnten Lösungen gleich der Summe der Drehwerthe des Anions und Kathions sein. Diese werden von Walden beim α-bromcamphersulfosauren Morphin und Conchinin bestätigt.

Endlich ist zu erwähnen, dass bei Salzen sehr schwacher Basen und Säuren ausser der elektrolytischen auch die hydrolytische Dissociation auftreten kann, wodurch die Zahl der verschiedenen, in der Flüssigkeit vorkommenden activen Atomcomplexe abermals vermehrt wird. So scheint nach Hädrich[3]) in den Lösungen der Dichlorhydrate von Cinchonidin und Conchinin Hydrolyse stattzufinden, indem hier nicht wie bei den Monochlorhydraten mit fortschreitender Verdünnung schliesslich ein constanter Endwerth sich einstellt.

b) Bei schwachen Elektrolyten und Nichtelektrolyten ist zunächst die Ursache der Veränderlichkeit ihres Drehvermögens in der Bildung oder dem Zerfall von polymerisirten Molecülen gesucht

---

[1]) Walden, Ztschr. f. phys. Chem. **15**, 196. — [2]) Ebend. **15**, 205. — [3]) Hädrich, Ebend. **12**, 491.

worden. Bekanntlich haben die Moleculargewichtsbestimmungen nach der Gefrier- und Siedepunktsmethode erkennen lassen, dass manche sowohl flüssige wie feste Körper in gewissen Flüssigkeiten gelöst, als einfache Molecüle, in anderen als Doppelmolecüle vorhanden sind (z. B. Essigsäure in Aether $= C_2H_4O_2$, in Benzol $C_4H_8O_4$). Man hat daher geprüft, ob etwa der Einfluss, welchen verschiedene Lösungsmittel oder die Concentration auf die specifische Drehung vieler Substanzen ausüben, mit einer Aenderung des Moleculargewichtes der letzteren im Zusammenhange stehe.

Die hierüber angestellten Untersuchungen[1]) haben bis jetzt in keinem Falle eine deutliche Beziehung zwischen Drehung und Moleculargewicht auffinden lassen. Manche Substanzen zeigen, in verschiedenen Flüssigkeiten gelöst, eine sehr abweichende specifische Rotation (so ist z. B. für *l*-Mandelsäureäthylester gelöst in Aceton $[\alpha]_D = -90{,}6^0$, in Chloroform $-180{,}0^0$), während das Moleculargewicht übereinstimmend, und zwar normal gefunden wurde. Oder wenn auch gleichzeitig Aenderungen des Moleculargewichtes und der Drehung eintreten, so verlaufen sie doch in verschiedenem Sinne. So zeigt z. B. das flüssige weinsaure Propyl mit dem normalen Mol.-Gew. $M = 234$ und der Drehung $[\alpha]_D = +12{,}4^0$ nach dem Lösen in Benzol $M = 306$ und $[\alpha]_D = +20{,}1^0$, nach dem Lösen in Aethylenbromid dagegen $M = 326$ und $[\alpha]_D = -0{,}6^0$. In beiden Fällen hat also das Moleculargewicht sich vermehrt, wonach ein theilweises Vorhandensein von Doppelmolecülen angenommen werden kann, aber die optische Wirkung ist eine ganz verschiedene; in der ersteren Flüssigkeit hat die Drehung der ursprünglichen Substanz eine Zunahme um $8{,}7^0$, in der zweiten dagegen eine Abnahme um 13^0 erfahren.

Ein Fall, in welchem der Einfluss der Molecülassociation direct beobachtet werden konnte, liegt beim Itaconsäurediamylester vor, welche Substanz frisch bereitet flüssig ist, mit der Zeit aber unter Erstarren sich polymerisirt. Walden[2]) hat für verschiedene Zustände folgende Drehungswinkel, bezogen auf eine Schicht von 1 dm Länge, gefunden:

Frisch bereitet: leicht beweglich	$\alpha_D = +4{,}80^0$
Nach zwei Monaten: dickflüssig, fadenziehend . . .	„ $= +4{,}75$
Ganz erhärtet: farbloses Glas	„ $= +4{,}75$

Ein Einfluss der Polymerisation auf das Drehvermögen tritt somit hier nicht zu Tage.

Im Uebrigen erscheint es auch nicht verständlich, wie durch Association von nur zwei oder weniger Molecülen deren ursprüngliches Drehvermögen sich ändern soll. Eine Wirkung ist dagegen zu erwarten, wenn eine grosse Anzahl von activen Einzelmolecülen sich zu einem Krystallelement vereinigen, welches wiederum einen activen und zwar rechtsdrehenden oder linksdrehenden Bau besitzt. In §. 2 ist bereits erwähnt, dass diejenigen Körper, welche im gelösten und krystallisirten Zustande activ sind, in der letzteren Form einen Drehwerth zeigen, der sich aus der Wirkung der Einzelmolecüle und der Krystallmolecüle zusammensetzt. Wenn die Annahme gemacht werden darf, dass wenigstens in concentrirten

---

[1]) Siehe die Zusammenstellung derselben in Landolt: Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 201 bis 205. — [2]) Walden, Ztschr. f. phys. Chem. **20**, 383.

Lösungen fester activer Stoffe solche complicirte Aggregate vorhanden sind, welche bei fortschreitender Verdünnung immer mehr in normale Molecüle zerfallen, so würde sich hierdurch die Aenderung der Rotation gewisser Substanzen erklären lassen.

Dies ist namentlich der Fall bezüglich der Erscheinungen, welche bei den wässerigen Lösungen der Aepfelsäure und Weinsäure beobachtet werden. Die gewöhnliche Aepfelsäure und deren Alkalisalze zeigen in verdünnten Lösungen Linksdrehung, die sich bei zunehmender Concentration vermindert und sodann durch einen Inactivitätspunkt in wachsende Rechtsdrehung übergeht (Schneider[1]). Der gleiche Vorgang wird auch durch Erniedrigung der Temperatur bewirkt (Thomsen[2]). Ein Bild dieser Aenderungen giebt die nachstehende Tabelle, in welcher p den Procentgehalt der Lösungen an activer Substanz bedeutet.

Aepfelsäure		Natriummalat	
p	$[\alpha]_D^{20}$	p	$[\alpha]_D^{20}$
8,32	— 2,30°	5,27	— 8,39°
16,65	— 1,58	14,66	— 6,98
29,06	— 0,63	25,27	— 5,28
29,69	— 0,34	29,99	— 4,34
35,26	— 0,04	33,91	— 3,43
36,66	+ 0,09	42,22	— 1,26
37,53	+ 0,17	46,84	— 0,16
46,67	+ 1,00	48,79	+ 0,50
59,99	+ 2,31	55,26	+ 2,15
70,12	+ 3,34	65,53	+ 4,72

Aepfelsäure		
Temp.	$p = 28,67$	$p = 40,44$
	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$
30°	— 0,83	— 0,12
20	— 0,35	+ 0,54
10	+ 0,33	+ 1,31

Bei der d-Weinsäure geht umgekehrt die Rotation von rechts in links über, wenn die Concentration eine sehr grosse wird. So zeigt z. B. für blaue Strahlen ($\lambda = 438,3\ \mu\mu$) eine 60proc. Lösung $[\alpha] = +2,92$, eine 70proc. dagegen $-0,23^0$.

Diese Drehungsänderungen lassen sich nun nicht erklären: 1) durch elektrolytische Dissociation, indem sich aus dem Leitvermögen der Aepfelsäure und Weinsäure ergeben hat, dass dieselbe erst in sehr verdünnten Lösungen sich bemerkbar macht; 2) durch Association von zwei oder mehreren Molecülen, weil kryoskopische Versuche mit Aepfelsäurelösungen bis zu der Concentration $p = 24,5$ immer das normale Moleculargewicht ergeben haben. — Dagegen würden die Erscheinungen verständlich werden, wenn man annimmt, dass die linksdrehenden Einzelmolecüle der Aepfelsäure sich bei wachsender Concentration immer mehr zu Aggregaten zusammenlagern, welche Rechtsdrehung besitzen, oder ferner die rechtsactiven Weinsäuremolecüle zu linksactiven Krystallaggregaten. Demnach müsste schliesslich im wasserfreien Zustande der l-Aepfelsäure +-Drehung, der d-Weinsäure — Drehung zukommen. Bei der letzten Substanz ist diese in der That nachgewiesen, besonders aber beim d-Rubidiumtartrat, bei welchem sich gezeigt hat, dass die aus der +-drehenden Lösung beim Verdunsten sich abscheidenden Krystalle im festen Zustande linksdrehend sind; umgekehrt liefert das in wässeriger Lösung linksdrehende l-Rubidiumtartrat rechtsdrehende Krystalle [Wyrouboff[3]), H. Traube[4])]. —

---

[1]) Schneider, Lieb. Ann. **207**, 257. — [2]) Th. Thomsen, Ber. chem. Ges. **15**, 441. — [3]) Wyrouboff, Journ. de Phys. [3] **3**, 451 (1894). — [4]) H. Traube, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 1895, I, 195.

Das Vorhandensein solcher activer Krystallmolecüle in einer Flüssigkeit vielleicht nachzuweisen, ist indess bis jetzt noch nicht geglückt.

Die Zunahme des Drehvermögens der Weinsäure bei wachsender Verdünnung wurde auch durch die Annahme zu erklären versucht, dass eine immer grösser werdende Anzahl von Säuremolecülen in Hydrate von bestimmter oder auch wechselnder Zusammensetzung übergehen, welchen die stärkere Activität zukommen soll (Biot[1]). Ebenso hat man bei anderen Substanzen die Bildung von losen Verbindungen derselben mit dem Lösungsmittel angenommen. Das Vorhandensein derartiger Molecülassociationen lässt sich indess weder kryoskopisch noch durch andere Methoden nachweisen, und ferner hat Nernst[2]) gezeigt, dass überhaupt eine fortschreitende Bildung oder auch ein Zerfall von Hydraten bei wachsender Verdünnung nicht möglich ist, vielmehr bei jeder Concentration das Verhältniss der hydratisirten Molecüle zu den nicht hydratisirten das nämliche sein muss.

In gewissen Fällen ist die Bildung von Hydraten unzweifelhaft, so z. B. bei Nicotin, wo die starke Wärmeentwickelung beim Mischen mit Wasser, sowie der Umstand, dass Nicotinlösungen mittlerer Concentration (30 bis 70 Proc.) sich beim Erhitzen unter Abscheidung der öligen Base trüben, entschieden dafür spricht. Stellt man Mischungen von Nicotin mit wachsenden Mengen Wasser her, so nimmt die Dichte derselben erst zu, erreicht beim Gehalte von circa 69 Proc. Nicotin (entsprechend dem Hydrate $C_{10}H_{14}N_2 + 4H_2O$) ein Maximum, und vermindert sich sodann weiter. Im Einklang damit dürfte die Erscheinung stehen, dass die fortschreitende Abnahme der specifischen Drehung des Nicotins bis zu jenem Punkte einen anderen und zwar rascheren Verlauf zeigt, als in den verdünnteren Lösungen, in welchen die optisch wirksamen Molecüle nunmehr aus Nicotinhydrat bestehen (Pribram und Glücksmann[3]).

Wenn endlich ein activer Körper mit dem Lösungsmittel eine stabile chemische Verbindung eingeht, wie es z. B. beim Lösen von Borneol in Chloral oder Bromat der Fall ist, so wird selbstverständlich die beobachtete specifische Drehung eine ganz andere sein, als bei Anwendung indifferenter Flüssigkeiten.

Zur Erklärung der Zu- oder Abnahme, welche die Drehung von Nichtelektrolyten durch die Gegenwart des Lösungsmittels erleidet, bleibt in den meisten Fällen nur die folgende, allerdings experimentell nicht beweisbare Vorstellung übrig: Es ist denkbar, dass, wenn zwischen die Molecüle einer activen Substanz (z. B. Terpentinöl), die alle eine gleiche Anziehung auf einander ausüben, andere Molecüle (z. B. Alkohol) treten, welche mit einer abweichenden Stärke der Anziehung einwirken, dadurch eine gewisse Modification in der Structur der ersteren hervorgebracht wird, und zwar in der Art, dass in jedem Molecül der gegenseitige Abstand der Atome, ihre Anordnung im Raume, sowie Art der Atombewegungen sich etwas ändert. Dadurch wird auch die Asymmetrie in der Aetherdichtigkeit, welche die Activität bedingt, modificirt, und diese Wirkungen werden um so stärker auftreten, je mehr die Zahl der inactiven

---

[1]) Biot, Mém. de l'Inst. I, **15** (1838). — [2]) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **11**, 345. — [3]) Pribram u. Glücksmann, Sitz.-Ber. d. Wien. Akad. **106**, IIb., Juni 1897. — Das der grössten Dichte entsprechende Nicotinhydrat wurde früher zu $C_{10}H_{14}N_2 + 5H_2O$ angenommen. Landolt, Optische Drehung, S. 208.

Molecüle zunimmt. Löst man den activen Körper in verschiedenen indifferenten Flüssigkeiten, so muss sich ebenfalls eine abweichende Drehung ergeben, da jede Art von Molecülen mit anderer Anziehung einwirkt.

7. **Ableitung der wahren specifischen Rotation gelöster Körper.** Hat man von einer activen Substanz eine Anzahl Lösungen verschiedener Concentration hergestellt und deren specifische Drehung bestimmt, so lässt sich die Art der Veränderlichkeit der Activität am besten bei graphischer Darstellung übersehen, indem man in ein Coordinatennetz die Procentmengen (q) an inactivem Lösungsmittel als Abscissen und die entsprechenden Werthe für $[\alpha]$ als Ordinaten einträgt. Die Zu- oder Abnahme der specifischen Drehung stellt sich dann in manchen Fällen als eine gerade Linie dar, sie schreitet also proportional mit q vor, und kann somit durch die Formel:

$$\text{(I)} \qquad [\alpha] = A + Bq$$

ausgedrückt werden, deren Constanten A und B aus den Versuchen zu berechnen sind. In anderen Fällen erhält man dagegen eine Curve, welche gewöhnlich ein Stück einer Parabel oder Hyperbel bildet, und dann lässt sich die Abhängigkeit der specifischen Drehung von q durch einen Ausdruck von der Form:

$$\text{(II)} \qquad [\alpha] = A + Bq + Cq^2 \quad \text{oder} \quad [\alpha] = A + \frac{Bq}{C + q},$$

oder durch eine andere Gleichung mit mehreren Constanten darstellen.

In diesen Formeln drückt A die specifische Rotation der reinen Substanz aus und die Werthe für B (Formel I) oder B und C (Formel II) stellen die Zu- oder Abnahme dar, welche A durch die Einwirkung von 1 Proc. inactiven Lösungsmittels erleidet.

Ist $q = 0$, so hat man die specifische Drehung der reinen Substanz; wird dagegen in den Gleichungen (I) oder (II) $q = 100$ gesetzt, so resultirt für $[\alpha]$ ein Werth, welcher als die specifische Rotation des activen Körpers bei unendlich grosser Verdünnung angesehen werden kann. Nimmt man an, dass in dem Falle $q = 100$ die active Substanz vollständig verschwunden ist, und die Flüssigkeit bloss aus dem inactiven Lösungsmittel allein besteht, so muss das Drehungsvermögen Null werden. Dies lässt sich nach Biot ebenfalls aus den obigen Ausdrücken ableiten, sowie dieselben gleichgesetzt werden mit der Formel: $[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d \cdot p}$, welche die aus den unmittelbar beobachteten Ablenkungswinkeln α berechnete specifische Rotation ausdrückt. Führt man in diese Formel statt p, da $p + q = 100$ ist, den Werth $100 - q$ ein, und setzt z. B. unter Benutzung von Gleichung (I):

$$\frac{\alpha . 100}{l . d (100 - q)} = A + Bq,$$

so folgt:

$$\alpha = l . d \left[A + \left(B - \frac{A}{100}\right) q - \frac{B}{100}\, q^2\right].$$

Wird in dieser Gleichung $q = 100$ gesetzt, so wird $\alpha = 0$, d. h. das Drehungsvermögen ist verschwunden. — Ist dagegen $q = 0$, so bleibt $\alpha = l \, . \, d \, . \, A$, nämlich der Drehungswinkel, welchen eine l dm lange Schicht der reinen Substanz von der Dichtigkeit d bewirkt. Hieraus folgt $\frac{\alpha}{l\,d} = A$, und da zugleich $\frac{\alpha}{l\,d} = [\alpha]$ ist, so hat man $[\alpha] = A$, somit die specifische Rotation der activen Substanz ohne Gegenwart des Lösungsmittels.

Bei flüssigen activen Körpern, welche sich in allen Verhältnissen mit einer indifferenten Flüssigkeit mischen lassen, kann man die Veränderungen der ursprünglichen specifischen Rotation bis zu den verdünntesten Lösungen durch Versuche bestimmen, und also die vollständige Curve von $q = 0$ bis nahezu $q = 100$ construiren. Berechnet man in diesem Falle aus einer Anzahl von Lösungen die Constante A, so muss hierfür ein Werth resultiren, welcher um so genauer mit der wirklichen specifischen Drehung der reinen Substanz übereinstimmt, ein je grösseres Stück der Curve die ausgeführten Beobachtungen umfassen, und je näher dasselbe der Abscisse $q = 0$ zurückt, d. h. also stärkeren Concentrationen entspricht.

Versuche dieser Art (Landolt[1]) haben folgende Resultate ergeben:

Terpentinöl. (Linksdrehend.)

a) Ohne Lösungsmittel . . . . $[\alpha]_D^{20} = 37,01$

b) Gelöst in:
- Alkohol ($q = 10$ bis 90) „ $= 36,97 + 0,0_2 482\,q + 0,0_3 133\,q^2$
- Benzol ($q = 10$ „ 90) „ $= 36,97 + 0,0215\,q + 0,0_4 667\,q^2$
- Essigsäure ($q = 10$ „ 90) „ $= 36,89 + 0,0246\,q + 0,0_3 137\,q^2$

Terpentinöl. (Rechtsdrehend.)

a) Ohne Lösungsmittel . . . . $[\alpha]_D^{20} = 14,15$

b) Gelöst in Alkohol ($q = 27$ bis 78) „ $= 14,17 + 0,0118\,q$.

Nicotin. (Linksdrehend.)

a) Ohne Lösungsmittel . . . . $[\alpha]_D^{20} = 161,55$

b) Gelöst in Alkohol ($q = 10$ bis 85) „ $= 160,83 - 0,2224\,q$.

Aethyltartrat. (Rechtsdrehend.)

a) Ohne Lösungsmittel . . . . $[\alpha]_D^{20} = 8,31$

b) Gelöst in:
- Alkohol ($q = 22$ bis 78) „ $= 8,41 + 0,0187\,q$
- Essigsäure ($q = 22$ „ 85) „ $= 8,42 + 0,0625\,q - 0,0_3 348\,q^2$
- Wasser ($q = 20$ „ 86) „ $= 8,09 + 0,2003\,q$.

Es zeigt sich also, dass die specifische Drehung der ursprünglichen Substanz aus den Lösungen mit grosser Annäherung abgeleitet werden kann.

Wenn der active Körper fest ist, so lässt sich dessen wirkliche specifische Drehung nicht direct bestimmen und man kann hierbei je nach den Löslichkeitsverhältnissen der Substanz nur ein mehr oder weniger grosses Stück der Curve feststellen, welches erst in gewisser Entfernung vom Nullpunkte des Coordinatensystems beginnt. Berechnet man aus den

[1]) Landolt, Lieb. Ann. **189**, 311.

vorhandenen Beobachtungen die Constanten der Formeln (I) oder (II), so werden die erhaltenen Werthe nur streng dienen können zur Interpolation innerhalb der Verdünnungsgrenzen, welche die zu den Versuchen benutzten Lösungen besessen hatten.

Es fragt sich nun, wie weit man in diesem Falle berechtigt ist, den für die Constante A erhaltenen Werth als die specifische Drehung der reinen Substanz anzusehen. Die Extrapolation, welche man hierbei begeht, wird zulässig sein, wenn die Aenderung der specifischen Rotation sich durch eine gerade Linie, also durch die Formel $[\alpha] = A + Bq$ darstellt. Bildet sie dagegen eine Curve, so wird das berechnete A der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ (oder einer anderen) um so unsicherer die wirkliche specifische Drehung der reinen Substanz darstellen, je kleiner das Stück der Curve ist, welches man ermitteln konnte. Es hängt also von der grösseren oder geringeren Löslichkeit des activen Körpers ab, wie weit dieses Ziel erreichbar ist. Lassen sich von demselben nur verdünnte Lösungen darstellen, und zeigt sich zugleich, dass die Zu- oder Abnahmen in den Werthen für $[\alpha]$ nicht proportional mit q fortschreiten, so wird in diesem Falle gar keine Hoffnung vorhanden sein, zur Kenntniss der specifischen Drehung der reinen Substanz zu gelangen.

Zur experimentellen Prüfung dieser Verhältnisse wurde als feste active Substanz Campher gewählt und derselbe in verschiedenen Flüssigkeiten gelöst. Mit jeder der letzteren stellte man eine möglichst concentrirte, sowie einige verdünntere Lösungen dar, und ermittelte deren Drehung. Es ergaben sich folgende Interpolationsformeln:

Campher. (Rechtsdrehend.)

Gelöst in:	$q =$	$[\alpha]_D^{20} =$
Essigsäure	35 bis 84 Proc.	$55,49 - 0,1372\,q$
Essigäther	46 „ 85 „	$55,15 - 0,0438\,q$
Monochloressigäther .	46 „ 86 „	$55,70 - 0,0668\,q$
Benzol	37 „ 76 „	$55,21 - 0,1630\,q$
Dimethylanilin . . .	43 „ 85 „	$55,78 - 0,1491\,q$
Methylalkohol	50 „ 89 „	$56,15 - 0,1749\,q + 0,0_3662\,q^2$
Aethylalkohol	45 „ 90 „	$54,38 - 0,1614\,q + 0,0_3369\,q^2$
	Mittel:	$55,4 \pm 0,4$

Obgleich die concentrirtesten der angewandten Lösungen nicht mehr als 54 bis 65 Proc. Campher ($q = 35$ bis 46) enthielten, fallen wie ersichtlich die Constanten A doch nahe zusammen, und es kann der Mittelwerth 55,4 mit Sicherheit als die Drehung des reinen Camphers angesehen werden.

Die auf obige Weise erhaltenen Zahlen für die specifische Rotation fester Körper drücken die Wirkung der Molecüle aus, und beziehen sich auf die Substanz im amorphen Zustande mit der Dichte 1. Würde man den nämlichen Körper in krystallisirter Form auf seine Activität untersuchen, so könnte sich in Folge gleichzeitigen Einflusses der Krystalldrehung ein abweichender Werth einstellen. Diese Frage lässt sich bei Campher ebenfalls prüfen, da der Drehungswinkel α_D einer 1 mm dicken, senkrecht zur optischen Axe geschnittenen Campherplatte zu $+ 0,65^0$

gefunden wurde, und die Dichte 0,998 beträgt. Berechnet man die specifische Drehung auf eine Schicht von 1 dm Länge, so ergiebt sich $[\alpha]_D = \frac{100 \,.\, 0,65}{0,998} = 65,1^0$. Diese Zahl muss die Summe der Moleculardrehung (55,4°) und der Krystalldrehung darstellen, auf welche letztere der Betrag 65,1 — 55,4 = 9,7° entfällt.

Bei Substanzen, welche Elektrolyte sind, werden behufs Vergleichung ihrer Activität am zweckmässigsten die Werthe genommen, welche sich aus den Interpolationsformeln berechnen, wenn in denselben $q = 100$ gesetzt wird, und die also für unendlich verdünnte Lösungen gelten. Man hat dann die specifischen Drehungen der activen Ionen.

8. **Zusatz inactiver Körper zu der Lösung einer activen Substanz.** Je nach der Natur der beiden Stoffe können Vermehrungen oder Verminderungen eintreten, deren Ursache in gewissen Fällen auf dem veränderten Dissociationsgrade, in anderen auf dem Entstehen von chemischen Verbindungen beruht. Die bis jetzt vorliegenden Kenntnisse erstrecken sich hauptsächlich auf folgende Substanzen:

a) Weinsäure und Aepfelsäure. Wie sich gezeigt hat, erleidet die specifische Rotation dieser Körper bei Zusatz anorganischer Stoffe theils eine geringe, theils aber auch eine ungemein grosse Aenderung.

Schwach ist die Wirkung von Alkalisalzen auf die Tartrate, welche in einer Verminderung des Dissociationszustandes der letzteren beruht, aber eigenthümlicher Weise sich in verschiedenem Sinne äussert. So wird die Drehung des Kaliumnatriumtartrates vermehrt durch Zusatz von neutralen Kalium- und Ammoniumsalzen, vermindert dagegen durch Natriumsalze (Long).

Erheblich verstärkt, und zwar um das Drei- bis Vierfache, wird die Activität der freien Weinsäure durch Zusatz von Borsäure (Biot), wobei Bildung von Borylweinsäure, $H.(BO)C_4H_4O_6$, stattfindet, welcher das höhere Drehvermögen zukommt. Aepfelsäure verhält sich auf dieselbe Weise. Auch die Alkaliboryl-, Arsenyl- und Antimonyltartrate (z. B. Brechweinstein) besitzen eine weit höhere Drehung, als die weinsauren Alkalien. Bei allen derartigen Körpern nimmt in Folge hydrolytischer Spaltung derselben mit steigender Verdünnung die Activität ab.

Die stärkste Erhöhung des Rotationsvermögens der Weinsäure, und zwar um das 20- bis gegen 60fache des in reiner wässeriger Lösung auftretenden, bringen die molybdänsauren und wolframsauren Alkalien hervor. Werden diese in steigenden Mengen einer Lösung von d-Weinsäure zugesetzt, so vermehrt sich die Rechtsdrehung fortwährend und erreicht bei einem bestimmten Molecularverhältniss der beiden Substanzen ein Maximum. Ausführliche Versuche wurden von Gernez[1]) mit Lösungen angestellt, welche in 100 ccm stets 2,5 g Weinsäure und verschiedene Mengen der Molybdate und Wolframate enthielten. Die folgende Uebersicht giebt die beobachteten Maximaldrehungen und die denselben entsprechenden Molecularverhältnisse zwischen Weinsäure und den Salzen:

---

[1]) Gernez, Die umfangreiche Literatur hierüber siehe Landolt, Opt. Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 220 bis 224.

					$[\alpha]_D$
Weinsäure ohne Zusatz von Salzen					+ 13,6°
3 Mol. Weinsäure	+ 1 Mol.	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4$ aq			+ 781°
1 „ „	+ 1 „	$Na_2MoO_4 + 2$ aq			+ 517
1 „ „	+ 2 „	Li_2MoO_4			+ 484
1 „ „	+ 2 „	$MgMoO_4$			+ 523
1 „ „	+ 1 „	K_2WO_4			+ 327
1 „ „	+ 1 „	$Na_2WO_4 + 2$ aq			+ 277

Auch die Aepfelsäure erleidet bei Gegenwart von wolframsauren, molybdänsauren und phosphormolybdänsauren Alkalien solche Aenderungen. Die nachstehende Tabelle giebt zwei von Gernez mit Ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4$ aq, und Natriummolybdat, $Na_2MoO_4 + 2$ aq, ausgeführte Versuchsreihen, bei welchen 1,1166 g Aepfelsäure nebst steigenden Salzmengen P zu 12 ccm gelöst, und der Drehungswinkel α_D in einer Röhre von 1,057 dm Länge bestimmt wurde. Daraus berechneten sich die beigefügten specifischen Drehungen $[\alpha]_D$.

Ammoniummolybdat				Natriummolybdat			
g Salz P	α_D^{17}	$[\alpha]_D^{17}$	Z	g Salz P	α_D^{17}	$[\alpha]_D^{17}$	Z
0	— 0,20°	— 2,0°		0	— 0,20°	— 2,0°	
0,013	— 0,40	— 4,1		0,084	— 1,12	— 11,4	
0,054	— 0,97	— 9,9		0,336	— 3,72	— 37,8	
0,107	— 1,70	— 17,3		0,504	— 5,48	— 55,7	
0,191	— 2,75	— 28,0		0,672	— 7,25	— 73,7	
0,282	— 3,82	— 38,8		1,008 = 1/2 Mol.	— 9,07	— 92,1	M_1
0,429	— 4,95	— 50,3		1,176	— 5,20	— 52,9	
0,572 = 1/18 Mol.	— 5,32	— 54,1	M_1	1,344	— 1,52	— 15,5	U_1
0,644	— 4,93	— 50,1		1,513	+ 3,02	+ 30,7	
0,736	— 4,17	— 42,4		1,848	+ 11,03	+ 112,2	
0,792	— 3,40	— 34,6		2,017 = 1 „	+ 14,02	+ 142,5	M_2
0,936	— 1,00	— 10,2		2,353	+ 8,68	+ 88,2	
0,966	— 0,42	— 4,3	U	2,689	+ 2,62	+ 26,6	
1,030 = 1/10 „	+ 0,83	+ 8,4		2,857	+ 0,32	+ 3,3	U_2
1,144	+ 3,23	+ 32,8		3,025 = 1,5 „	— 0,83	— 8,4	
1,288	+ 7,20	+ 73,2		3,529 = 1,75 „	— 1,55	— 15,8	M_3
1,395	+ 10,35	+ 105,3		3,865	— 1,00	— 10,2	
1,717 = 1/6 „	+ 20,92	+ 212,7		4,033 = 2 „	— 0,50	— 5,1	
2,146	+ 36,22	+ 368,2		4,201	0,00	0,0	U_3
2,575 = 1/4 „	+ 52,47	+ 533,5		4,538	+ 0,87	+ 8,8	
3,863	+ 72,00	+ 731,9		5,042	+ 2,27	+ 19,3	
5,150 = 1/2 „	+ 72,80	+ 740,1	M_2	5,546	+ 3,95	+ 40,2	
6,008	+ 72,33	+ 735,3		7,058	+ 7,17	+ 72,9	
6,438	+ 72,00	+ 731,9		8,067 = 4 „	+ 10,25	+ 104,2	

Die Verhältnisse sind hiernach bei der Aepfelsäure viel complicirter, als bei der Weinsäure, indem, wie die in der Tabelle unter Z angegebenen Zeichen ersehen lassen, nicht nur mehrere Maximalpunkte (M), sondern auch Umkehrungen (U) der Drehrichtung auftreten: Wachsende Mengen des Ammoniummolybdats erzeugen erst Zunahme der ursprünglichen Linksdrehung bis zu einem Maximum, sodann Abnahme der Linksdrehung und Uebergang in Rechtsdrehung, welche in sehr starkem Grade ansteigt,

zuletzt aber sich wieder vermindert. Bei Natriummolybdat hat man dreimaliges Auftreten von inactiven Concentrationen und drei Maximalpunkte, von welchen zwei auf Seite der Linksdrehung, eine auf Seite der Rechtsdrehung liegt. Die diesen Aenderungen entsprechende Curve besitzt also Zickzackform. Endlich lässt sich noch bemerken, dass die charakteristischen Punkte *M* und *U* mehrfach mit Concentrationen zusammenfallen, bei welchen ein bestimmtes Molecularverhältniss zwischen Aepfelsäure und dem Salze vorhanden ist.

Durch Uranylsalze kann, wie Walden[1]) gefunden hat, die Drehung der Weinsäure und Aepfelsäure, sowie anderer activer Säuren ebenfalls in sehr bedeutendem Grade gesteigert werden. Versetzt man die Lösung der Säuren erst mit Kalilauge (10,8 g in 100 ccm) und sodann mit Urannitratlösung (40 g $UO_2(NO_3)_2 + 6$ aq in 100 ccm), so zeigt sich bei einem bestimmten Mengenverhältniss der Substanzen ein Maximum der Drehung, und zwar tritt dieses ein, wenn auf 1 Mol. der Oxysäure mindestens 1 Mol. Uranylsalz und so viele Molecüle Kaliumhydroxyd vorhanden sind, als zur Neutralisation der COOH- und NO_3-Gruppen erfordert werden. Für eine Oxymonocarbonsäure sind also 3, für eine Oxydicarbonsäure 4 Mol. KOH nöthig. Walden erhielt folgende Resultate:

	Säure in 100 ccm Lösung	Lösung in reinem Wasser		Maximaldrehung bei Gegenwart von Aetzkali und Urannitrat	
		α_D für 2 dm	$[\alpha]_D$	α_D für 2 dm	$[\alpha]_D$
l-Aepfelsäure	0,65 g	$-0,01^0$	$-\ 0,77^0$	$-6,17^0$	-475^0
d-Weinsäure	0,75	+0,22	+ 14,7	+4,55	+303
d-Weinsäure-Methyl . . .	0,965	+0,35	+ 18,0	+4,48	+232
l-Chinasäure	0,96	−0,79	− 41,0	−1,96	−102
l-Mandelsäure	0,76	−2,30	−151,3	−5,12	−337

Die ursprüngliche Drehrichtung dieser Säuren wird somit durch das Uransalz nicht geändert, sondern nur erhöht, und zwar in sehr verschieden starkem Grade.

Die Wirkung der Uranylsalze und ebenso der molybdän- und wolframsauren Salze beruht ohne Zweifel darauf, dass sich Salze complexer Säuren bilden, denen die hohe Drehung zukommt. Die Entstehung solcher Körper ist an das Vorhandensein von CH.OH-Gruppen in den organischen Säuren gebunden, und sie findet nicht statt, wenn diese fehlen, wie z. B. in der Chlorbernsteinsäure, Brombernsteinsäure und Amylessigsäure. Auf Körper dieser letzteren Art äussert, wie Walden fand, das Uranylnitrat keinen drehungserhöhenden Einfluss. Endlich hat sich gezeigt, dass die starke Activität der erwähnten Flüssigkeiten nicht mit Dissociationsvorgängen im Zusammenhange zu stehen scheint, indem die Wirkung der Uransalze auf Aepfelsäure, Weinsäure und Chinasäure in alkoholischen Lösungen beinahe ebenso gross ist, wie in wässerigen.

[1]) Walden, Ber. chem. Ges. **30**, 2889.

b) Zuckerarten. Ueber diese liegen hauptsächlich folgende Erfahrungen vor:

Die Drehung des Rohrzuckers, welche in wässerigen Lösungen circa $[\alpha]_D = +66,5^0$ beträgt, wird bis gegen 60^0 vermindert durch Zusatz von neutralen anorganischen Salzen der Alkalien und Erdalkalien. Auch Borax bewirkt eine Abnahme. Die Wirkung aller dieser Salze vermehrt sich mit steigender Menge derselben.

Dextrose erfährt durch Chlorcalcium, wenn die Lösung 20 Proc. des letzteren enthält, eine Steigerung der specifischen Drehung $[\alpha]_D$ von etwa 55^0 auf 60^0.

Die Körper der Mannitgruppe (Arabit, Mannit, Sorbit, Talit, Mannoheptit u. s. w.), welche in reiner, wässeriger Lösung entweder gar kein oder nur ein äusserst geringes Drehvermögen erkennen lassen, werden durch Zusatz von Borax in erheblichem Grade activ. So erlangt z. B. der *d*-Mannit die specifische Drehung $[\alpha]_D = +28,3$. Man hat daher den Borax als Mittel zur Hervorrufung der Activität benutzt.

Auch durch freie Molybdänsäure, sowie durch saures Natriummolybdat, $Na_6Mo_7O_{24}$, und Ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, kann die Drehung dieser Zuckerarten verstärkt werden, und zwar z. B. diejenige des Mannits bis zum Betrage von $[\alpha]_D = +43,2^0$, also beträchtlicher als durch Borax. Die neutralen Molybdate haben keinen Einfluss.

Die Wirkung des Boraxes auf die Körper dieser Gruppe scheint ähnlich wie bei der Weinsäure auf dem Entstehen borylhaltiger Verbindungen von Säurecharakter zu beruhen. Ebenso tritt wahrscheinlich auch das Molybdän in das Zuckermolecül ein.

9. Aenderung des Drehvermögens gelöster Körper mit der Zeit. — Multirotation. Bei gewissen Substanzen tritt die Erscheinung auf, dass der Drehungswinkel frisch hergestellter Lösungen sich allmälig vermindert oder auch vermehrt, und schliesslich einen constant bleibenden Werth annimmt. Die Zeitdauer der Aenderung beträgt unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen meist einige Stunden, sie kann aber durch Erhitzen der Flüssigkeit sehr beschleunigt werden. Dieses Verhalten zeigen:

1. eine Reihe von Zuckerarten,
2. gewisse Oxysäuren und deren Lactone.

Von den Zuckerarten war es zuerst der gewöhnliche Traubenzucker, bei welchem 1864 Dubrunfaut gefunden hatte, dass dessen Drehung mit der Zeit abnimmt und zuletzt ungefähr die Hälfte des ursprünglichen Betrages erreicht. Demgemäss erhielt die hohe Anfangsdrehung die Bezeichnung Birotation, welcher Name später von Tollens in Multirotation umgeändert wurde, da bei anderen Zuckerarten ganz verschiedene Zahlenverhältnisse zwischen dem ursprünglichen und dem schliesslich constanten Werthe hervortraten.

Weiter wurde beim gewöhnlichen Milchzucker, welcher nach dem Auflösen eine Drehungsabnahme, also Birotation zeigt, die Beobachtung gemacht, dass derselbe durch Entwässern in eine Modification übergeführt werden kann, deren Activität im frisch gelösten Zustande schwächer ist, als nach einiger Zeit (Schmöger). Eine solche, anfänglich niedrigere Drehung, erhielt den Namen Halbrotation. Endlich sind für die beiden

Arten von Multirotation auch die Bezeichnungen Mehrdrehung und Wenigerdrehung angewandt worden (Tollens).

Wie besonders bei der *d*-Glucose, *d*-Galactose, Rhamnose und Milchzucker nachgewiesen wurde, beruht die Drehungsänderung dieser Körper darauf, dass dieselben in drei isomeren Modificationen α, β, γ existiren, von welchen α und γ in wässeriger Lösung labil sind und in letzterer von selbst in die constant drehende β-Modification übergehen. Indem die drei Formen bezüglich der Stärke ihrer Activität in der Reihenfolge $\alpha > \beta > \gamma$ stehen, zeigt somit α die Erscheinung der Mehrdrehung, γ diejenige der Wenigerdrehung. Bei den oben genannten vier Zuckerarten sind alle drei Modificationen bekannt; bei vielen anderen, wie Arabinose, Xylose, Fructose u. s. w. dagegen bis jetzt nur die α- und β-Form.

Die nachstehende Tabelle enthält die für eine Anzahl von Zuckern beobachteten specifischen Drehungen der verschiedenen Modificationen, und zwar bezogen auf die krystallwasserfreien Verbindungen. Unter *C* ist die Concentration in 100 ccm der angewandten Lösungen verzeichnet.

Zuckerart		*C*	Modification $\alpha \longrightarrow$ Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{20}$	β Enddrehung $[\alpha]_D^{20}$	$\longleftarrow \gamma$ Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{20}$
$C_5H_{10}O_5$	*l*-Arabinose	9,7	+ 157°	+ 104,6°	—
	l-Xylose	10	+ 86	+ 19,0	—
$C_6H_{12}O_6$	*d*-Glucose	9	+ 105	+ 52,5	+ 22,5°
	l-Glucose	4,2	— 95	— 51,4	—
	d-Galactose	10	+ 135	+ 81,6	+ 52
	d-Fructose	10	— 104	— 92,3	—
$C_6H_{12}O_5$	Fucose	6,9	— 112	— 77,0	—
	Rhamnose	10	— 5	+ 9,2	+ 23
$C_7H_{14}O_6$	Rhamnohexose	10	— 83	— 61,4	—
$C_7H_{14}O_7$	α-Glucoheptose	10	— 25	— 19,7	—
	d-Mannoheptose	10	+ 85	+ 68,6	—
$C_8H_{16}O_8$	α-Glucooctose	6,6	— 62	— 43,9	—
$C_{12}H_{22}O_{11}$	Milchzucker	7	+ 88	+ 55,3	+ 36
	Maltose	10	—	+ 137,0	+ 124

Die Drehungsgrösse der labilen Modificationen α und γ lässt sich nicht mit Sicherheit bestimmen, da vom Momente des Auflösens der Substanz bis zur Prüfung im Polarisationsapparate immer einige Zeit verstreicht, in welcher die Umwandlung schon zum Theil vorangeschritten ist. Es müssen daher die Werthe für die mehr drehenden α-Formen zu klein, und die für die weniger drehenden γ-Formen zu gross erhalten werden. Nur bei den stabilen β-Modificationen ist eine genaue Feststellung möglich.

Bezüglich der Gewinnung der drei bezw. zwei Modificationen der obigen Zuckerarten ist zu bemerken, dass die gewöhnlichen, aus Wasser

krystallisirten Präparate die α-Formen bilden. — Die β-Modificationen lassen sich im Allgemeinen erhalten, indem man Lösungen der α- oder γ-Körper auf dem Wasserbade zur Trockniss eindampft oder die concentrirten Lösungen mit Alkohol versetzt, wobei krystallinische Abscheidungen erfolgen. Löst man, wie bei *d*-Glucose nachgewiesen ist, die β-Form in Wasser und lässt verdunsten, so scheidet sich wieder der α-Körper aus, aber dieser entsteht erst im Momente der Krystallisation, indem die Mutterlauge noch immer die Drehung von β besitzt. — Die γ-Modificationen von Glucose, Rhamnose und Milchzucker sind durch rasches Eindampfen der gelösten α-Körper und Erhitzen des Rückstandes auf 90 bis 110^0 erhalten worden. Auch sie geben beim Umkrystallisiren aus Wasser wieder die α-Formen [Schmöger[1]), Tanret[2])].

Der zeitliche Verlauf der Umwandlung der α- in die β-Modification entspricht nach Versuchen mit Glucose und Milchzucker der bekannten Wilhelmy'schen Geschwindigkeitsformel für Reactionen ersten Grades. Der Uebergang kann durch Zusatz von Säuren oder Basen sehr beschleunigt werden; so bewirkt z. B. eine kleine Menge Ammoniak schon nach einigen Minuten den Eintritt der constanten Drehung. Auch Salze befördern den Process, mit alleiniger Ausnahme des Chlornatriums, welches verzögernd wirkt.

Was schliesslich die Ursache der Verschiedenheit der drei Modificationen einer Zuckerart betrifft, so beruht diese wahrscheinlich auf Structurisomerie oder Stereoisomerie, jedoch ist ein Beweis hierfür noch nicht geliefert. Hinsichtlich des Moleculargewichtes haben kryoskopische Versuche keinen Unterschied erkennen lassen.

Die Multirotation gewisser Oxysäuren und deren Lactone ist zuerst von Wislicenus bei der Milchsäure und später von Tollens bei Zuckersäure, Gluconsäure, Galactonsäure, Arabonsäure, Xylonsäure, Rhamnonsäure u. a. beobachtet worden. Die Lactone derselben besitzen stets ein erheblich stärkeres Drehungsvermögen als die Säuren selbst, und löst man die Lactone in Wasser, so zeigt sich eine mit der Zeit fortschreitende Abnahme der Rotation bis schliesslich zu einer constant bleibenden Grösse. Stellt man umgekehrt frische Lösungen der Säuren dar (durch Versetzen eines Salzes derselben mit Chlorwasserstoffsäure), so lässt sich eine allmälige Zunahme der Drehung beobachten bis zu einem constanten Werthe, welcher übereinstimmt mit dem bei Anwendung des Lactons erhaltenen.

Die Ursache der Erscheinung liegt darin, dass sowohl die Säure wie ihr Lacton in wässeriger Lösung zum Theil eine gegenseitige Umwandlung erleiden, welche langsam vor sich geht und bis zum Eintreten eines Gleichgewichtszustandes fortdauert, wo dann in der Flüssigkeit beide Körper in einem bestimmten Verhältnisse vorkommen.

Ein Beispiel einer solchen Drehungsänderung bietet folgende, mit *d*-Zuckersäure und ihrem Lacton bei gewöhnlicher Temperatur angestellte Versuchsreihe, aus welcher die zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes nöthige Zeitdauer ersichtlich ist:

---

[1]) Schmöger, Ber. d. chem. Ges. **13**, 1915, 2130; **14**, 2121. — [2]) Tanret, C. r. **120**, 1060; Bull. soc. chim. [3] **15**, 195, 202.

d-Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Saures Ammoniumsalz mit HCl.
$c = 4{,}634$ Säure $= 4{,}237$ Lacton.

Anfangs	. . . . .	$[\alpha]_D = +\ 9{,}1^0$
Nach	1 Tage . .	11,0
„	2 Tagen . .	13,2
„	4 „ . .	15,5
„	5 „ . .	16,4
„	6 „ . .	17,2
„	8 „ . .	18,5
„	12 „ . .	20,5
„	14 „ . .	20,8
„	29 „ . .	22,7
		Berechnet auf $C_8H_6O_7$

Zuckersäurelacton, $C_6H_8O_7$.

Direct abgewogen.
$c = 10{,}213$ Lacton.

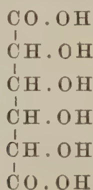
Anfangs	. . . . .	$[\alpha]_D = +37{,}9^0$
Nach	4 Tagen . .	32,3
„	6 „ . .	30,5
„	11 „ . .	26,3
„	13 „ . .	24,9
„	17 „ . .	24,1
„	24 „ . .	23,2
„	27 „ . .	23,1
„	31 „ . .	22,9
„	35 „ . .	22,9
„	39 „ . .	22,8
„	56 „ . .	22,5
		Berechnet auf $C_6H_8O_7$.

[Sohst u. Tollens, L. A. **245**, 10, 12.]

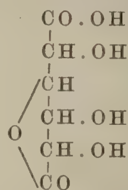
Die anderen Oxysäuren und Lactone zeigen analoge Erscheinungen.

Endlich ist noch zu bemerken, dass das höhere Drehvermögen der Lactone gegenüber den Säuren damit zusammenhängt, dass in den ersteren eine ringförmige Bindung vorkommt, wie z. B. in:

Zuckersäure



Zuckersäurelacton



Wie in §. 25c. erörtert, haben die Ringbindungen immer eine Verstärkung der Activität zur Folge.

II. Zusammenhang des Drehvermögens mit der chemischen Constitution der Kohlenstoffverbindungen.

10. Optische Modificationen. — Untersuchungen von Pasteur. Wie Biot und Seebeck schon 1815 erkannt hatten, dreht die gewöhnliche Weinsäure nach rechts, und von Mitscherlich war ferner 1842 beobachtet worden, dass die mit ihr gleich zusammengesetzte Traubensäure inactiv ist, sowie dass diese Verhältnisse die nämlichen bleiben, wenn man die beiden Säuren in die gut krystallisirbaren Natrium-

ammoniumsalze überführt. Im Jahre 1848 fand Pasteur[1]), dass aus der Lösung des mittelst Traubensäure dargestellten Doppelsalzes, wenn dieselbe bei niedriger Temperatur verdunsten gelassen wird, sich rhombisch-hemiëdrische Krystalle ausscheiden, welche, wie diejenigen des rechtsweinsauren Salzes die Formel $Na . NH_4 . C_4H_4O_6 + 4 H_2O$ besitzen. Aber nicht alle derselben sind in krystallographischer Beziehung identisch, sondern es sind zwei Formen erkennbar, welche sich dadurch unterscheiden, dass eine bestimmte, an denselben auftretende Fläche bei den einen Individuen auf der rechten Seite von angrenzenden anderen Flächen gelagert ist, bei den anderen Individuen links[2]). Die Krystalle zeigen die früher §. 2 erwähnte Erscheinung der sogenannten Enantiomorphie. Dieses Verhalten beobachtete Pasteur später auch bei anderen Substanzen, und er stellte demzufolge den Satz auf, dass allgemein den optisch activen Kohlenstoffverbindungen die Eigenschaft zukomme, in enantiomorphen (gewendeten) Formen zu krystallisiren. Dieser Satz ist bis jetzt in allen den Fällen, in welchen eine vollständige Bestimmung der Symmetrieverhältnisse der Krystalle gelang, bestätigt worden.

Nachdem die beiden Krystallarten mechanisch sortirt worden waren, fand Pasteur, dass wässerige Lösungen derselben von gleicher Concentration bei der Prüfung im Polarisationsapparate entgegengesetztes Drehvermögen besassen, und zwar von der nämlichen Grösse. Durch Mischen gleicher Volumina der zwei Lösungen entstand wieder eine inactive Flüssigkeit. Aus den beiden Natriumammoniumsalzen konnte endlich rechts- und linksdrehende Weinsäure gewonnen werden, deren Krystalle sich ebenfalls als enantiomorph zu erkennen gaben.

Somit war zum ersten Male nachgewiesen, dass eine active Substanz in zwei entgegengesetzt drehenden Modificationen (optischen Antipoden) auftreten kann, und dass ferner äquimoleculare Mengen derselben sich zu einer inactiven Verbindung (Racemmodification) vereinigen können, welche wieder in ihre activen Componenten spaltbar ist. Ausser dem Verfahren der Zerlegung durch Krystallisation wurden von Pasteur noch zwei wesentlich andere aufgefunden (siehe §. 15), und mit Hülfe derselben gelang es allmälig, aus einer grossen Zahl von inactiven Racemkörpern die beiden activen Isomeren zu gewinnen.

Bei der Weinsäure entdeckte Pasteur[3]) endlich noch eine vierte optische Modification, welche sich bildet, wenn rechts- oder linksweinsaures Cinchonin einige Stunden auf 170° erhitzt wird. Die Weinsäure dieses Salzes geht dabei theils in Traubensäure, theils in eine andere isomere Säure (Mesoweinsäure) über, welche ebenfalls inactiv sich verhält, aber dadurch charakterisirt ist, dass sie nicht in Rechts- und Linksweinsäure gespalten werden kann. Modificationen dieser Art sind, wie später erkannt wurde, nur bei Verbindungen möglich, deren Molecüle aus zwei vollständig gleichen Atomgruppen besteht. Besitzen die Hälften entgegengesetztes Drehvermögen, so findet eine Compensation der Wirkungen innerhalb des Molecüls statt, und es haben demnach solche Körper

---

[1]) Pasteur, C. r. 26, 535; 27, 367; Ann. chim. phys. (3) 24, 442. — [2]) Die Zeichnungen der beiden Krystallarten siehe Landolt, Opt. Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 41. — [3]) Pasteur, C. r. 37, 162.

die Benennung constitutions- oder configurationsinactive Isomere erhalten.

Der entgegengesetzt asymmetrische Bau, welchen die beiden enantiomorphen Krystallformen des Natriumammoniumtartrats besitzen, äussert sich nach dem Lösen der letzteren in Wasser als optische Rechts- und Linksdrehung, welche durch die Einzelmolecüle der Substanz hervorgebracht wird. Dies führte Pasteur zu der Anschauung, dass wie alle materiellen Objecte auch die einzelnen Molecüle in Bezug auf ihre Gestalt und die Wiederholung identischer Theile in zwei Classen zerfallen: 1. solche, deren Spiegelbild mit ihnen überdeckbar ist (gerade Treppe, Würfel), 2. solche, deren Spiegelbild mit ihnen nicht überdeckbar ist, und die in zwei entgegengesetzt gebauten (enantiomorphen) Formen aufzutreten vermögen (Wendeltreppe, irreguläres Tetraëder, Rechts- und Linksschraube, rechte und linke Hand). Die ersteren Molecüle besitzen einen symmetrischen Bau, bei den letzteren sind die Symptome asymmetrisch gelagert, und solche sollen optische Activität zeigen. In Bezug auf die Traubensäure und die beiden Weinsäuren bemerkt sodann Pasteur[1]): „Sind die Atome der Rechtssäure in der Form einer rechts gedrehten Spirale gruppirt, oder stehen sie an den Ecken eines irregulären Tetraëders, oder befinden sie sich in irgend einer anderen asymmetrischen Anordnung? Wir wissen diese Fragen nicht zu beantworten. Was aber keinem Zweifel unterliegen kann, ist, dass eine asymmetrische Gruppirung der Atome nach Art der nicht überdeckbaren Spiegelbilder vorhanden sein muss. Ebenso sicher ist, dass die Atome der linksdrehenden Säure sich genau in der entgegengesetzten Anordnung befinden. Endlich wissen wir, dass die Traubensäure entsteht durch Aneinanderlagerung dieser zwei umgekehrt asymmetrisch gestalteten Atomgruppen."

Durch diese Betrachtungen hatte Pasteur einen neuen Begriff, den der molecularen Asymmetrie, in der Wissenschaft eingeführt. Ehe derselbe aber fruchtbringend wurde, bedurfte es einer viel weiteren Entwickelung der organischen Chemie, und erst, nachdem für eine grosse Anzahl von Kohlenstoffverbindungen die Constitutionsformeln festgestellt waren, wurde es möglich, nach einem Zusammenhange zwischen dem atomistischen Bau der Molecüle und der optischen Activität zu suchen.

11. van't Hoff-Le Bel'sche Theorie. Einer der wichtigsten Fortschritte in der Kenntniss des optischen Drehungsvermögens erfolgte im Jahre 1874, als zuerst J. H. van't Hoff[2]), damals in Utrecht, und

---

[1]) Pasteur, Recherches sur la dissymetrie moléculaire des produits organiques naturels. Soc. chim. de Paris. Leçons de chimie professées en 1860. — Uebersetzung von M. und A. Ladenburg, Ostwald's Classiker der exacten Wissenschaften, Nr. 28. — [2]) Zuerst veröffentlicht in der Schrift: Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte structur-formules in de ruimte; benevens en daarmeê samenhangende opmerking omtrent het verband tusschen optisch actief vermogen en chemische constitutie van organische verbindingen. Utrecht 1874. Am Schlusse unterzeichnet: 5. Sept. 1874. J. H. van't Hoff. Ein Auszug dieser Schrift erschien 1875 im Bull. soc. chim. [2] 23, 295. Sodann folgten: 1. La chimie dans l'espace, par J. H. van't Hoff. Rotterdam 1875. — 2. Die Lagerung der Atome im Raume. Deutsche Bearbeitung der vorhergehenden Schrift von Dr. F. Herrmann. Braunschweig 1877. — 3. Dix années dans l'histoire d'une théorie, par J. H. van't Hoff. Rotterdam

wenige Wochen später J. A. Le Bel[1]) in Paris den Nachweis lieferten, dass das Auftreten der Activität in einem bestimmten Zusammenhange mit der chemischen Structur der Kohlenstoffverbindungen steht. Der darüber aufgestellte Grundgedanke, zu welchem van't Hoff durch die Annahme einer tetraëdrischen Lagerung der Atome, Le Bel dagegen durch die Pasteur'schen Vorstellungen über moleculare Dissymmetrie geführt worden war, fand nach und nach durch die Erfahrung eine glänzende Bestätigung, und bekanntlich haben die weiteren Entwickelungen der Theorie, besonders die von van't Hoff ausgesprochenen Ansichten über die Lagerung der Atome im Raume, eine neue Epoche der Wissenschaft, die der Stereochemie, hervorgerufen.

Die Grundlagen der Theorie sind folgende:

1. Denkt man sich bei einem dem Typus CR_4 entsprechenden Körper das Kohlenstoffatom in der Mitte, und die vier mit demselben verbundenen einfachen oder zusammengesetzten Radicale an den Ecken eines Tetraëders, so wird in dem Falle, wo die vier Radicale alle unter einander verschieden sind, das sich ergebende Formelbild $C(R_1R_2R_3R_4)$ keine Symmetrieebene mehr besitzen und demnach in zwei nicht überdeckbaren Formen auftreten, von denen die eine das Spiegelbild der anderen ist. Dieser Anschauung zufolge muss jeder Körper, dessen chemische Structurformel ein sogenanntes asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, d. h. ein solches, welches mit vier ungleichen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist, optisch activ sein, und in einer rechts- sowie gleich stark linksdrehenden Form auftreten.

Hierzu hat die Erfahrung noch ergeben, dass gleiche Mengen der beiden Modificationen sich zu einer inactiven Verbindung der Mischung (Racemkörper) vereinigen können, welche durch gewisse Mittel wieder in die activen Componenten sich spalten lässt.

Asymmetrische Kohlenstoffatome (*C) können bei allen directen Methanderivaten, sowie kettenförmig gestalteten Molecülen auftreten; ferner bei Benzolderivaten nur in der Seitenkette, bei hydrirten ringförmigen Gebilden auch im Kern, z. B.:

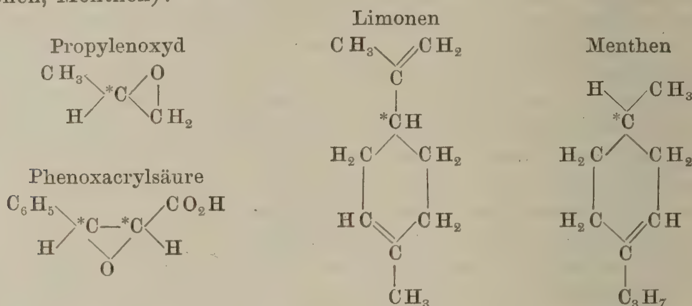
Aethylidenmilchsäure .	$CH_3 - {}^*CH.OH - CO_2H$
Mandelsäure	$C_6H_5 - {}^*CH.OH - CO_2H$
Cystin	$CH_3 - {}^*C(SH)(NH_2) - CO_2H$
Aepfelsäure	$CO_2H - {}^*CH.OH - CH_2 - CO_2H$
Weinsäure	$CO_2H - {}^*CH.OH - {}^*CH.OH - CO_2H$
Pentosen	$CH_2.OH - {}^*CH.OH - {}^*CH.OH - {}^*CH.OH - CHO$.

Ferner mögen noch einige Fälle angeführt werden, aus denen sich zeigt, dass von den vier Radicalen auch zwei unter einander verbunden (Propylenoxyd), oder eines derselben mit zwei verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen vereinigt sein kann (Phenoxacrylsäure); ferner,

1887. — 4. Stereochemie. Nach van't Hoff's Dix années etc. bearbeitet von W. Meyerhoffer. Leipzig u. Wien 1892. — 5. Die Lagerung der Atome im Raume, von J. H. van't Hoff. 2. Aufl. Braunschweig 1894.

[1]) Erste Abhandlung: Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions. Bull. soc. chim. [2] **22**, 337. Novemberheft 1874. Sodann weitere Abhandlungen: Bull. soc. chim. [2] **23**, 338 (1875); **25**, 546 (1876); **27**, 444 (1877); **33**, 106 (1880); **37**, 300 (1882); [3] **7**, 164; **8**, 613 (1892). C. r. **89**, 312 (1879); **92**, 843 (1881); **110**, 144 (1890); **112**, 724 (1891); **114**, 304, 417 (1892).

dass die Asymmetrie eines Kohlenstoffatoms durch entfernter liegende Gruppen, nicht durch die unmittelbar angrenzenden bedingt sein kann (Limonen, Menthen):



2. Bei Substanzen, welche zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten und deren Molecül, wie die Weinsäure, aus zwei gleich zusammengesetzten Hälften besteht, muss, je nachdem die letzteren gleiches oder entgegengesetztes Drehungsvermögen haben, ausser der rechts- und linksactiven Modification noch eine inactive in Folge intramolecularer Compensation auftreten können, und zwar wird diese nicht in active Componenten zerlegbar sein. Eine derartige inactive Form ist nicht mehr möglich, wenn das Molecül ungleichhälftig gebaut ist, dagegen lässt sich in diesem Falle das Auftreten von vier activen Isomeren voraussehen, von welchen je zwei gleich stark entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen müssen. Enthält die Verbindung mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome, so kann durch Addition oder Subtraction der Wirkungen der einzelnen Gruppen eine grössere Zahl von verschieden stark activen Modificationen entstehen, von welchen wiederum je zwei zusammengehörige Antipoden bilden, und endlich ist das Auftreten einer bestimmten Anzahl compensationsinactiver Formen zu erwarten.

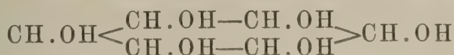
In allen diesen Fällen lässt sich durch Ueberlegung feststellen, wie viele von den verschiedenen optischen Isomeren entstehen müssen, wenn die Structurformel der Substanz bekannt ist. Die Art der Berechnung findet sich in dem nachfolgenden Paragraphen abgehandelt.

Bei den Aethylenderivaten mit vier ungleichen Radicalen $R_1 R_2 C = C R_3 R_4$ müssen, wenn man die beiden Kohlenstoffatome durch eine Kante der sie umgebenden Tetraëder sich gebunden denkt, alle Atomgruppen in einer Ebene liegen, es kann also keine Asymmetrie auftreten. In der That haben sich sämmtliche Aethylenderivate inactiv erwiesen [1], selbst wenn sie aus activen Verbindungen erzeugt werden, wie z. B. Fumar- und Maleïnsäure aus Aepfelsäure, Bromzimmtsäure, $C_6H_5 . CBr = CH . CO_2H$, aus Zimmtsäuredibromid, $C_6H_5 . {}^*CHBr - {}^*CHBr . CO_2H$ u. s. w. Ebenso ist keine Asymmetrie möglich, wenn in den Typus $R_1 R_2 C = C . R_3 R_4$ sich eine gerade Anzahl doppelt gebundener Kohlen-

[1]) Le Bel (Bull. [3] 8, 613) hatte bei ungesättigten Verbindungen Activität für möglich gehalten, und Perkin (Chem. Soc. 53, 695) glaubte solche bei Chlorfumar- und -maleïnsäure, $CO_2H-CCl = CH-CO_2H$, gefunden zu haben. Walden (Ber. 26, 210) wies aber die Unrichtigkeit dieser Beobachtung nach.

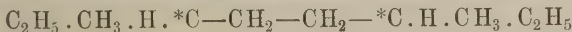
stoffatome einschiebt. Dagegen würde, wie van't Hoff[1]) bemerkt, Asymmetrie und damit optische Drehung auftreten können, wenn die Zahl der eingeschobenen Kohlenstoffatome eine ungerade ist, indem die vier Radicale dann gekreuzt stehen, wie es beim Tetraëder der Fall ist. Die einfachsten Körper dieser Art würden die Propadienderivate sein; Beobachtungen über solche Substanzen fehlen bis jetzt.

Ringförmige Verbindungen bieten, wie van't Hoff[2]) erörtert hat, bestimmte vorauszusehende Fälle von Asymmetrie, und zwar zunächst bei den Derivaten des Tri- und Tetramethylens, jedoch sind hierher gehörige active Körper nicht bekannt. Dagegen treten solche vielfach auf beim sechsgliedrigen Ringe, nämlich den di-, tetra- und hexahydrirten Benzolderivaten. Unter den letztgenannten bildet der Inosit[3]):


$$CH.OH<\begin{matrix}CH.OH-CH.OH\\CH.OH-CH.OH\end{matrix}>CH.OH$$

einen Fall, wo nicht direct das Auftreten asymmetrischen Kohlenstoffes aus der Formel ersichtlich ist und die Asymmetrie mit ihren Spiegelbildformen erst erscheint, wenn die Anlagerung von H und OH über und unter der Ebene des Kohlenstoffringes, d. h. die Cis- und Transisomerie in Betracht gezogen wird. Das Weitere hierüber gehört in das Gebiet der Stereochemie. — Nicht hydrirte Benzolderivate können endlich asymmetrischen Kohlenstoff in Seitenketten enthalten.

Die Bestätigung der van't Hoff-Le Bel'schen Theorie ist allmälig auf die vielfachste Weise erfolgt. Es zeigte sich, dass ausnahmslos die Activität mit dem Vorhandensein asymmetrischen Kohlenstoffes verbunden ist, und dass Körper, welchen solcher fehlt, niemals Drehungsvermögen besitzen. Bei einigen der letzteren Substanzen, wie N-Propylalkohol, Styrol, β-Picolin u. s. w., von welchen Activität behauptet worden war, hat sich diese Angabe als irrthümlich herausgestellt. Durch directe Versuche wurde ferner das Auftreten oder Verschwinden des Drehvermögens mit der Erzeugung oder andererseits der Vernichtung asymmetrischer Kohlenstoffatome nachgewiesen. Dies zeigte zuerst Le Bel[4]) durch die Umwandlung von activem Amyljodür, $CH_3.H.{}^*C.C_2H_5.CH_2J$, in inactives Methyldiäthylmethan, $CH_3.H.C.C_2H_5.C_2H_5$, und sodann Just[5]), indem er aus demselben Amyljodür vermittelst Zink und Salzsäure inactives Dimethyläthylmethan, $CH_3.H.C.C_2H_5.CH_3$, dagegen bei Einwirkung von Jodäthyl und Natrium actives Methyläthylpropylmethan, $CH_3.H.{}^*C.C_2H_5.C_3H_7$, sowie durch Erwärmen mit Natrium actives Diamyl:


$$C_2H_5.CH_3.H.{}^*C-CH_2-CH_2-{}^*C.H.CH_3.C_2H_5$$

erhielt. — Im Weiteren stellte sich heraus, dass es für das Erscheinen der Activität gleichgültig ist, welche Natur die mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen vier Radicale besitzen. Man hatte früher bei Einführung von Haloiden mehrfach Verschwinden des Drehvermögens beobachtet; so war aus linksdrehender Aepfelsäure inactive Monobrom-

---

[1]) van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., 1894, S. 68 bis 76. — [2]) van't Hoff, a. a. O., S. 83 bis 94. — [3]) Siehe Bouveault, Bull. [3] **11**, 144 (1894). — [4]) Le Bel, ebend. [2] **25**, 546 (1876). — [5]) Just, Lieb. Ann. **220**, 146 (1883).

bernsteinsäure, aus Links-Mandelsäure inactive Phenylbromessigsäure, C_6H_5.*CHBr.CO_2H, endlich aus *d*- und *l*-Isopropylphenylglycolsäure inactive Isopropylchloressigsäure, C_6H_5.*CCl.C_3H_7.CO_2H, erhalten worden. Wie sich später ergab, lag jedoch die Ursache der Inactivität dieser Producte darin, dass sie Racemverbindungen darstellten, welche in Folge hoher Reactionstemperatur entstanden waren. Wird die letztere möglichst niedrig gehalten, so erscheinen auch die haloidhaltigen Körper im drehenden Zustande. Das wurde besonders von Walden[1]) nachgewiesen, welcher aus Aepfelsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Chloroform active Chlorbernsteinsäure, und später aus Fleischmilchsäure, weinsaurem Aethyl und Mandelsäure eine grosse Anzahl chlor- und bromhaltiger Derivate, wie chlorpropionsaures Methyl, bromäpfelsaures Aethyl, Phenylchloressigsäure u. s. w. darstellte, welche sämmtlich Drehungsvermögen besassen. — Endlich klärte sich vollständig die Erscheinung auf, dass zahlreiche Körper existiren, welche asymmetrischen Kohlenstoff enthalten, aber trotzdem inactiv sind. Bei den einen konnte nachgewiesen werden, dass sie Racemverbindungen sind, indem ihre Spaltung in active Componenten gelang; bei anderen, wie Mesoweinsäure, Dulcit, Schleimsäure, deren Molecüle aus zwei gleich constituirten Hälften bestehen, folgte ihre Inactivität aus der entgegengesetzten Drehrichtung der letzteren. Bei einer dritten Art von asymmetrischen Substanzen zeigte sich, dass sie ein sehr schwaches Rotationsvermögen besitzen, und es demnach aussergewöhnlich dicker Schichten oder, wie bei Mannit, Zusatz gewisser Stoffe (Borsäure) bedarf, um dasselbe zu erkennen. — So haben sich bis jetzt in allen Fällen die Ansichten von van't Hoff und Le Bel mit der Erfahrung in Uebereinstimmung gezeigt, und auch da, wo ein Widerspruch aufzutauchen schien (Limonen), wurde derselbe durch spätere Untersuchungen wieder beseitigt. Man kann daher die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoff als eine der bestbegründeten Theorien der Chemie bezeichnen.

Asymmetrischer Stickstoff. — Verbindungen des dreiwerthigen Stickstoffs mit unter einander verschiedenen Radicalen scheinen stets inactiv zu sein; Versuche zur Spaltung der weinsauren Salze von Aethylbenzylamin, Benzylhydroxylamin, Methylanilin, Tetrahydrochinolin und Tetrahydropyridin sind erfolglos geblieben.

Dagegen ist bis jetzt eine active Verbindung des fünfwerthigen Stickstoffs erhalten worden, nämlich das Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid. Das direct dargestellte inactive Salz konnte Le Bel[2]) mit Hülfe von Pilzculturen spalten und als linksdrehendes Chlorid ($[\alpha]_D = -7$ bis 8^0) gewinnen, welches sich weiter in actives Chloroplatinat, Chloromercurat und in Acetat überführen liess. Das sehr schwach linksdrehende Chloraurat nahm nach Zusatz von Salzsäure Rechtsdrehung an. Als inactiv erwies sich das Sulfat.

Ammoniumderivate, welche zwei gleiche Radicale enthalten, wie die Chloride des Dimethyläthylpropyl-, Methyläthyldipropyl-, Aethyldipropyl-

---

[1]) Walden, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 214; **28**, 1287. — Siehe ferner Le Bel, Bull. soc. chim. (3) **9**, 674 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1923. Hierzu Walden, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 4395. — [2]) Le Bel, C. r. **112**, 724.

i-butyl- und Aethylpropyldi-i-butylammoniums, lassen sich, wie Le Bel fand, mittelst Pilzvegetationen nicht in active Form überführen.

Die weiteren Erörterungen über den asymmetrischen Stickstoff gehören in das Gebiet der Stereochemie.

12. **Berechnung der Anzahl optischer Modificationen einer Verbindung aus der Zahl in derselben enthaltener asymmetrischer Kohlenstoffatome.** Schon 1875 hatte van't Hoff in seiner „Chimie dans l'espace" die allgemeinen Formeln für diese Ableitung aufgestellt, indessen lagen zur Prüfung derselben lange Zeit zu wenige Beobachtungen vor, und erst in der neuesten Zeit haben die grossen Arbeiten E. Fischer's über die Zuckerarten ein Material geliefert, welches die Richtigkeit der theoretischen Voraussagungen in vollem Umfange bestätigte. Auch bei anderen Körperclassen mehrten sich die Kenntnisse, und gegenwärtig sind von mehr als 100 activen Substanzen ihre verschiedenen optischen Modificationen bekannt.

Theilt man die Verbindungen, welche aus einer Kette einfach gebundener Kohlenstoffatome bestehen, in die nachfolgenden drei Classen, so ergiebt sich die Anzahl der möglichen Stereoisomeren bezw. optisch-activen und inactiven Formen durch folgende Ausdrücke, in welchen bedeutet:

n die Anzahl in dem Körper enthaltener asymmetrischer Kohlenstoffatome,

N die Gesammtzahl der möglichen Stereoisomeren, welche sich theilen in:

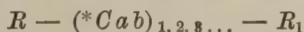
i inactive, nicht spaltbare Modificationen, und

a active Formen, von welchen je zwei zusammengehörige optische Antipoden von gleich stark entgegengesetztem Drehungsvermögen bilden. Dieselben führen zu:

$r = \frac{a}{2}$ inactiven, zerlegbaren Racemmodificationen.

Erste Classe: n gerade oder ungerade. — Chemische Structurformel ungleichhälftig.

Bezeichnen RR_1 die endständigen und a, b die an die zwischenliegenden Kohlenstoffatome gebundenen Radicale, so ist der Typus:



$$R - (^*Cab)_{1,2,3\ldots} - R_1$$

z. B.

Aepfelsäuren	$CO_2H—^*CH.OH—CH_2—CO_2H$
Phenyl-α-Chlormilchsäure . .	$C_6H_5—^*CH.OH—^*CHCl—CO_2H$,
Pentosen	$CH_2OH—^*CH.OH—^*CH.OH—^*CH.OH—CHO$
Hexonsäuren	$CH_2OH—(^*CH.OH)_4—CO_2H$

Dahin gehören auch Körper, deren Kette an irgend einer Stelle ein nicht asymmetrisches Kohlenstoffatom (CH_2, CO_2, CO) enthält, z. B.:

Butylchloralaldol $CH_3—^*CHCl—CCl_2—^*CH.OH—^*CH(CHO)—^*CH.OH—CH_3$

In allen solchen Fällen ist:

I[1]) $N = 2^n \qquad a = 2^n \qquad i = 0.$

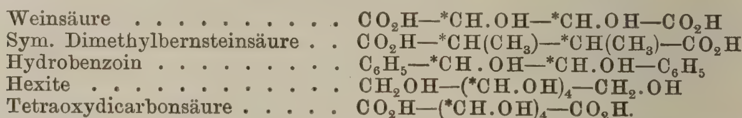
Somit folgt für:

$n =$	1	2	3	4	5	6
$N = a =$	2	4	8	16	32	64
$r =$	1	2	4	8	16	32

Zweite Classe: n gerade. — Chemische Structurformel gleichhälftig.

Typus: $R - (^*Cab)_{2,4,6\,..} - R$

z. B.:



Weinsäure . . . . $CO_2H—^*CH.OH—^*CH.OH—CO_2H$
Sym. Dimethylbernsteinsäure . . $CO_2H—^*CH(CH_3)—^*CH(CH_3)—CO_2H$
Hydrobenzoin . . . . $C_6H_5—^*CH.OH—^*CH.OH—C_6H_5$
Hexite . . . . $CH_2OH—(^*CH.OH)_4—CH_2.OH$
Tetraoxydicarbonsäure . . . . . $CO_2H—(^*CH.OH)_4—CO_2H.$

Ebenso fallen hierhin Körper mit gleichhälftiger Structurformel, welche in der Mitte eine gerade Anzahl nicht asymmetrischer Kohlenstoffatome enthält, z. B.:



Dimethyladipinsäuren . $CO_2H—^*CH(CH_3)—CH_2—CH_2—^*CH(CH_3)—CO_2H$
Diallylbromide . . . . $CH_2Br—^*CHBr—CH_2—CH_2—^*CHBr—CH_2Br.$

Man hat bei der zweiten Classe:

(II) $$N = 2^{n-1} + 2^{\frac{n}{2}-1}$$

$$a = 2^{n-1} \qquad i = 2^{\frac{n}{2}-1}.$$

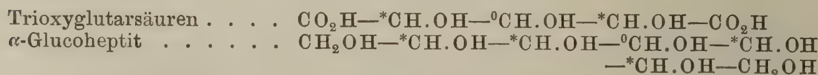
Somit für:

$n =$	2	4	6	8
$N =$	3	10	36	136
$a =$	2	8	32	128
$i =$	1	2	4	8
$r =$	1	4	16	64

Dritte Classe: n ungerade. — Chemische Structurformel nach Ausschaltung der mittelsten Kohlenstoffgruppe gleichhälftig:

Typus: $R - (^*Cab)_{3,5,7\,..} - R$

z. B.:

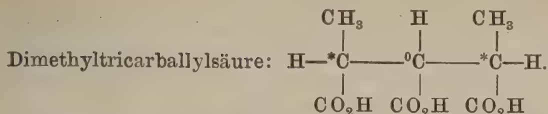


Trioxyglutarsäuren . . . . $CO_2H—^*CH.OH—^0CH.OH—^*CH.OH—CO_2H$
α-Glucoheptit . . . . . . $CH_2OH—^*CH.OH—^*CH.OH—^0CH.OH—^*CH.OH$
$—^*CH.OH—CH_2OH$

[1]) Die Ausdrücke I. und II. wurden zuerst von van't Hoff (La chimie dans l'espace 1875, p. 9 et 12) aufgestellt, und man findet den letzteren auch in den Schreibweisen:

$$N = 2^{\frac{n}{2}} + \frac{2^n - 2^{\frac{n}{2}}}{2} \quad \text{oder} \quad 2^{\frac{n}{2}-1}\left(2^{\frac{n}{2}} + 1\right) \quad \text{oder} \quad \frac{1}{2}\left(2^n + 2^{\frac{n}{2}}\right)$$

angegeben. Auf Formel III. hat zuerst E. Fischer (Lieb. Ann. 270, 67) aufmerksam gemacht.



In diesen Fällen ist das mittelste Kohlenstoffatom ⁰C der Kette:

asymmetrisch (activ), wenn die an dasselbe sich anschliessenden gleichen Theile der Kette in dem nämlichen Sinne asymmetrisch sind, also gleiche Drehungsrichtung haben;

symmetrisch (inactiv), wenn die mit demselben verbundenen gleichen Theile der Kette im entgegengesetzten Sinne asymmetrisch sind, also in ihrer Drehungswirkung sich aufheben.

Unter beiden Verhältnissen hat man, wenn das mittelste Kohlenstoffatom ⁰C in die Zahl n inbegriffen wird, zur Berechnung der Isomeren folgende Ausdrücke:

(III)
$$N = 2^{n-1}$$

$$a = 2^{n-1} - 2^{\frac{n-1}{2}} \qquad i = 2^{\frac{n-1}{2}}.$$

Hieraus folgt für:

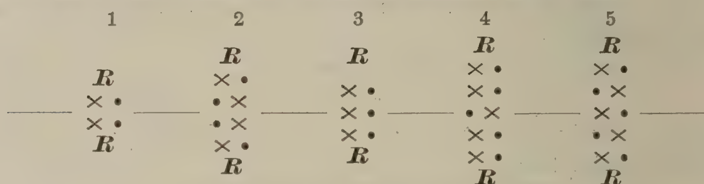
$n =$	3	5	7	9
$N =$	4	16	64	256
$a =$	2	12	56	240
$i =$	2	4	8	16
$r =$	1	6	28	120

Zur Ableitung der verschiedenen Stereoisomeren eines Körpers kann am zweckmässigsten die von E. Fischer[1]) vorgeschlagene Darstellungsweise benutzt werden, welche darauf beruht, dass man das Modell der Configuration des Molecüls (hergestellt mit Hülfe der bekannten Kohlenstoffmodelle aus Kautschuk) derart auf die Ebene des Papiers legt, dass alle Kohlenstoffatome sich in einer geraden Linie befinden, und die mit denselben verbundenen Radicale (H und OH) rechts und links über der Ebene stehen. Dann ist die Projection eines solchen Gebildes, z. B. der *d*-Glucose, durch das nachfolgende Schema I.a, und dasjenige der *l*-Glucose durch das Spiegelbild I.b gegeben. Eine Abkürzung dieser Formeln lässt sich durch die Schreibweisen II. oder endlich III. erreichen, in welch letzteren H = • und OH = × gesetzt ist.

I.a	I.b	II		III	
CHO	CHO	CHO	CHO	*R*	*R*
H—C—OH	HO—C—H	H | OH	HO | H	•×	×•
HO—C—H	H—C—OH	HO | H	H | OH	×•	•×
H—C—OH	HO—C—H	H | OH	HO | H	•×	×•
H—C—OH	HO—C—H	H | OH	HO | H	•×	×•
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	R_1	R_1

[1]) Ber. d. chem. Ges. **24**, 2683.

Die inactiven, nicht zerlegbaren Modificationen kennzeichnen sich in den nachstehenden Configurationsformeln immer dadurch, dass die letzteren durch einen Horizontalschnitt in zwei gleiche Hälften getheilt werden können, von denen die untere das Spiegelbild der oberen ist. Hierdurch findet die innerhalb des Molecüls stattfindende Compensation der beiden entgegengesetzten Drehwirkungen ihren Ausdruck, denn es wird, wenn man z. B. in dem nachfolgenden Schema 1 durch die vier Radicale in der Ordnung $\overset{1}{\bullet}\ \overset{2}{\times}\ \overset{3}{R}\ (\bullet \overset{4}{\times} R)$ eine Spirale legt, diese in der oberen Hälfte rechtsläufig, in der unteren linksläufig. Bei Verbindungen, deren Kette eine ungerade Anzahl Kohlenstoffatome enthält, geht der Schnitt durch das mittelste (nicht asymmetrische) derselben. Solche inactive Körper stellen sich z. B. durch folgende Bilder dar:



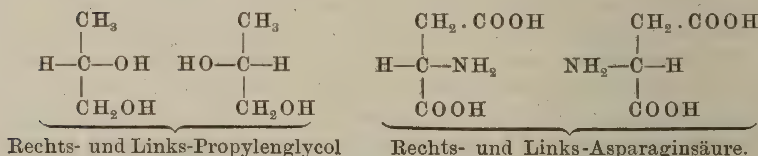
In Folgendem soll die Ableitung der möglichen optischen Modificationen für kettenförmige Molecüle mit $n = 1, 2, 3, 4, 5$ durchgeführt und mit Beispielen belegt werden.

I. $n = 1$.

Erste Classe:

$$N = a = 2, \qquad i = 0, \qquad r = 1,$$

z. B.:



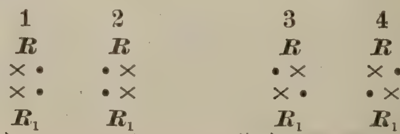
Rechts- und Links-Propylenglycol Rechts- und Links-Asparaginsäure.

II. $n = 2$.

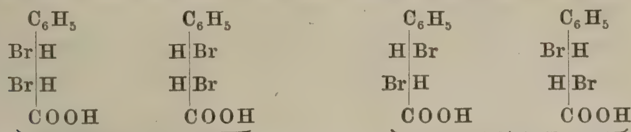
A. *Erste Classe:*

$$N = a = 4 \qquad i = 0 \qquad r = 2$$

Die möglichen vier activen Combinationen, von welchen je zwei Antipoden bilden, sind:



Ein Beispiel hierfür bieten die Zimmtsäuredibromide, von welchen sowohl die vier activen wie die zwei racemischen Formen bekannt sind:



Welche von diesen Configurationen den einzelnen Isomeren zugehören, ist noch nicht festgestellt.

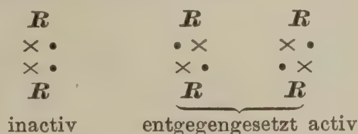
Die nämlichen Verhältnisse müssen auftreten bei der:

Phenyl-α-chlormilchsäure . . $C_6H_5—CH.OH—CHCl—CO_2H$,
Phenyl-β-chlormilchsäure . . $C_6H_5—CHCl—CH.OH—CO_2H$,
Trioxybuttersäuren . . . . . $CH_2OH—CH.OH—CH.OH—CO_2H$ u. s. w.

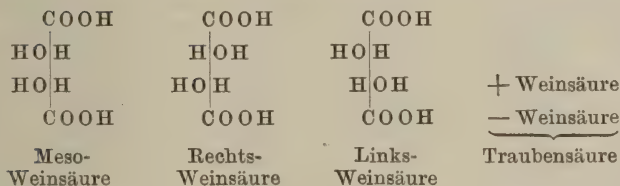
B. *Zweite Classe:*

$$N = 3 \qquad a = 2 \qquad i = 1 \qquad r = 1$$

Ist $R = R_1$, so werden von den unter A. angeführten vier Combinationen 1 und 2 identisch, wie sich durch Umdrehen (auf den Kopf stellen) des Schemas ergiebt, und es bleiben:



z. B.:

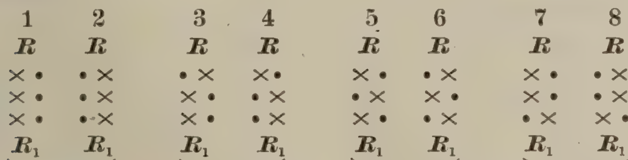


III. $n = 3$.

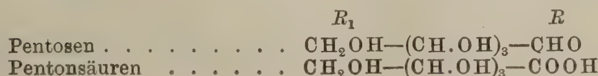
A. *Erste Classe:*

$$N = a = 8 \qquad i = 0 \qquad r = 4$$

Man hat:



z. B.:



1	2	3	4	5	6	7	8
R	R	R	R	R	R	R	R
HO|H	H|OH	H|OH	HO|H	HO|H	H|OH	HO|H	H|OH
HO|H	H|OH	HO|H	H|OH	H|OH	HO|H	HO|H	H|OH
HO|H	H|OH	HO|H	H|OH	HO|H	H|OH	H|OH	HO|H
R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1
l-Ribose *l*-Ribonsäure	unbekannt	*l*-Arabinose *l*-Arabonsäure	*d*-Arabinose	unbekannt	*l*-Xylose *l*-Xylonsäure	Lyxose Lyxonsäure	unbekannt

B. *Dritte Classe:*

$N = 4$ $a = 2$ $i = 2$ $r = 1$

Von den unter A. bezeichneten Configurationen werden, wenn $R = R_1$ ist, folgende identisch:

1 mit 2 4 mit 7
3 „ 8 5 „ 6

und es bleiben:

1	3	4	5
R	R	R	R
× •	• ×	× •	× •
× •	× •	• ×	• ×
× •	× •	• ×	× •
R	R	R	R
inactiv	entgegengesetzt activ		inactiv

[3 and 4 joined by a brace: entgegengesetzt activ]

z. B.:

Pentite . . . . $CH_2OH—(CH.OH)_3—CH_2OH$
Trioxyglutarsäuren . . . . . $COOH—(CH.OH)_3—COOH$

R	R	R	R
HO|H	H|OH	HO|H	HO|H
HO|H	HO|H	H|OH	H|OH
HO|H	HO|H	H|OH	HO|H
R	R	R	R
Adonit Ribo-Trioxyglutarsäure, inactiv	*l*-Arabit *l*-Trioxyglutarsäure,	unbekannt	Xylit Xylo-Trioxyglutarsäure, inactiv

[columns 2 and 3 joined by a brace]

IV. $n = 4$.

A. *Erste Classe:*

$N = a = 16$ $i = 0$ $r = 8$

1	2	3	4	5	6	7	8
R	R	R	R	R	R	R	R
× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×
× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×
× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •
× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×
R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1

[braces join columns 1–2, 3–4, 5–6, 7–8]

9	10	11	12	13	14	15	16
R	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*
× •	• ×	• ×	× •	• ×	× •	• ×	× •
× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×
× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×
• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •
R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1

Von diesen 16 activen Configurationen sind bis jetzt bei den:

		R_1 — R
	Hexosen	$CH_2OH-(CH.OH)_4-CHO$
und	Hexonsäuren	$CH_2OH-(CH.OH)_4-COOH$

folgende bekannt:

5	6	7	8	9
R	*R*	*R*	*R*	*R*
HO|H	H|OH	HO|H	H|OH	HO|H
H|OH	HO|H	HO|H	H|OH	HO|H
HO|H	H|OH	H|OH	HO|H	HO|H
HO|H	H|OH	HO|H	H|OH	H|OH
R_1	R_1	R_1	R_1	R_1
l	*d*	*d*	*l*	*d*

Glucose, Gluconsäure. — Gulose, Gulonsäure. — Talose, Talonsäure.

11	12	13	14	15	16
R	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*
H|OH	HO|H	H|HO	HO|H	H|OH	HO|H
H|OH	HO|H	HO|H	H|OH	HO|H	H|OH
HO|H	H|OH	H|OH	HO|H	HO|H	H|OH
HO|H	H|OH	HO|H	H|OH	H|OH	HO|H
R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1
l	*d*	*d*	*l*	*d*	*l*

Mannose, Mannonsäure. — Idose, Idonsäure. — Galactose, Galactonsäure.

B. *Zweite Classe:*

$N = 10 \qquad a = 8 \qquad i = 2 \qquad r = 4$

Diese Anzahl von Isomeren folgt aus den unter A. angegebenen Configurationen, wenn man $R = R_1$ setzt, indem dann identisch werden:

1 mit 2	5 mit 8
3 „ 10	6 „ 7
4 „ 9	15 „ 16

so dass bleiben:

1 — (3, 4) — (5, 6) — (11, 12) — (13, 14) — 15.

Hierzu gehören die:

	Hexite	$CH_2OH-(CH.OH)_4-CH_2OH$
und	Zuckersäuren	$COOH-(CH.OH)_4-COOH$

von welch letzteren die sämmtlichen zehn Formen bekannt sind:

1	3	4	5	6
R	*R*	*R*	*R*	*R*
HO | H	H | OH	HO | H	HO | H	H | OH
HO | H	HO | H	H | OH	H | OH	HO | H
HO | H	HO | H	H | OH	HO | H	H | OH
HO | H	HO | H	H | OH	HO | H	H | OH
R	*R*	*R*	*R*	*R*
inactiv	*l*	*d*	*l*	*d*
Allo-schleimsäure	Talit Taloschleimsäure		Sorbit Zuckersäure	

11	12	13	14	15
R	*R*	*R*	*R*	*R*
H | OH	HO | H	H | OH	HO | H	H | OH
H | OH	HO | H	HO | H	H | OH	HO | H
HO | H	H | OH	H | OH	HO | H	HO | H
HO | H	H | OH	HO | H	H | OH	H | OH
R	*R*	*R*	*R*	*R*
l	*d*	*d*	*l*	inactiv
Mannit Mannozuckersäure		Idit Idozuckersäure		Dulcit Schleimsäure

V. $n = 5$.

A. *Erste Classe:*

$$N = a = 32 \qquad i = 0 \qquad r = 16$$

Die 32 möglichen Combinationen sind mit Weglassung der Zeichen R und R_1 folgende:

1	2	3	4	5	6	7	8
× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×
× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×
× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •
× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×
× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×

9	10	11	12	13	14	15	16
× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	• ×	× •
× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×
× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •
• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×
× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×

17	18	19	20	21	22	23	24
• ×	× •	• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×
× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	• ×	× •
× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×
• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •
× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×

25	26	27	28	29	30	31	32
× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×
• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×
× •	• ×	• ×	× •	• ×	× •	× •	• ×
× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×	• ×	× •
• ×	× •	× •	• ×	• ×	× •	• ×	× •

Hierher gehörige Körper sind bis jetzt nur wenige bekannt, entsprechend:

8	8	16	16
CHO	COOH	CHO	COOH
H|OH	H|OH	HO|H	HO|H
H|OH	H|OH	H|OH	H|OH
HO|H	HO|H	HO|H	HO|H
H|OH	H|OH	H|OH	H|OH
H|OH	H|OH	H|OH	H|OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
α-Glucoheptose	α-Glucoheptonsäure	β-Glucoheptose	β-Glucoheptonsäure

B. *Dritte Classe:*

$N = 16$ $a = 12$ $i = 4$ $r = 6$

Ist $R = R_1$, so werden von den unter A. gegebenen Schemata folgende 16 identisch:

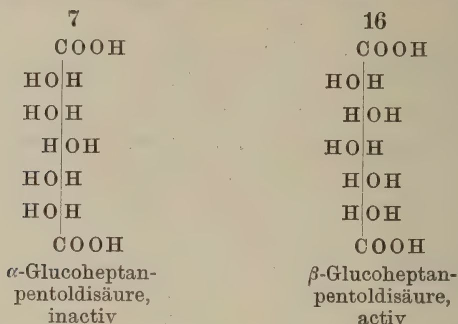
1 mit 2	13 mit 32	18 mit 25
3 „ 12	14 „ 31	19 „ 20
4 „ 11	15 „ 30	21 „ 28
5 „ 10	16 „ 29	22 „ 27
6 „ 9	17 „ 26	23 „ 24
7 „ 8		

Es bleiben demnach, wie auch die Rechnungsformeln ergeben, 16 Configurationen übrig, nämlich sechs active Paare und vier inactive Formen. Diese sind:

1	3	4	5	6	7	13	14
× •	• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×	× •
× •	× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×	× •
× •	× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	• ×
× •	× •	• ×	× •	• ×	× •	× •	• ×
× •	× •	• ×	× •	• ×	× •	× •	• ×
inactiv	activ		activ		inactiv	activ	

15	16	17	18	19	21	22	23
• ×	× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	× •
× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×
• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×	× •	× •
× •	• ×	• ×	× •	× •	× •	• ×	• ×
× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	• ×	× •
activ		activ		inactiv	activ		inactiv

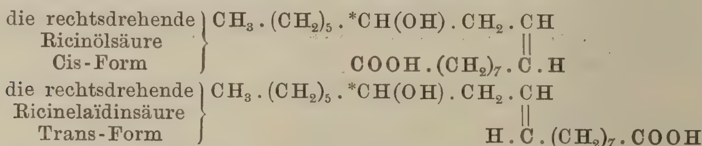
Von derartigen Configurationen sind folgende bestimmt:



α-Glucoheptanpentoldisäure, inactiv — β-Glucoheptanpentoldisäure, activ

Was die Methoden und Ueberlegungen zur Ortsbestimmung von H und OH betrifft, wie sie von E. Fischer für die Körper der Zuckergruppe ausgearbeitet worden sind, so gehören dieselben nicht in den Rahmen dieses Buches.

Kettenförmige asymmetrische Molecüle, welche eine doppelte Kohlenstoffbindung enthalten, müssen in Folge der durch dieselbe bedingten Cis-Trans-Isomerie für jede der beiden Formen die *d*- und *l*-Modification geben. Körper dieser Art können nach Walden[1]), welcher auf diese Verhältnisse aufmerksam machte, sein:



deren linksdrehende Antipoden noch unbekannt sind.

Asymmetrische Körper mit einer dreifachen Kohlenstoffbindung können nur ein Paar optischer Antipoden geben; so wird sich aus den beiden obigen Säuren eine einzige *d*-Ricinstearolsäure entsprechend der Formel:



$CH_3.(CH_2)_5.{}^*CH(OH).CH_2.C \vdots C.(CH_2)_7.COOH$ [Goldsobel[2])]

erhalten lassen.

Ringförmige Molecüle. Diejenigen, welche nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, geben die *d*-, *l*- und *r*-Modification, wie bereits bei vielen solcher Körper, z. B. Methyl-, Aethyl- und Propylpiperidin, Limonen, Menthen, Camphen, Pinen u. a. nachgewiesen ist.

Cyklische Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen lassen das Auftreten von vier activen Isomeren, welche zwei antipodische Paare bilden, sowie von zwei Racemkörpern erwarten. Diese sechs Formen sind z. B. thatsächlich vorhanden bei den Camphersäuren, von welchen nach Aschan[3]) nur existiren: 1. die gewöhnliche *d*-, *l*- und *r*-Camphersäure, die maleïnoïde oder Cis-Form darstellend, 2. die *d*-, *l*- und *r*-Iso-

---

[1]) Walden, Ber. d. chem. Ges. 27, III, 3476. — [2]) Goldsobel, ebend., S. 3121. — [3]) Aschan, ebend., S. 2001.

camphersäure, welcher die fumaroïde oder Cis-Trans-Form zukommt. Die Constitution der Camphersäure ist bekanntlich noch nicht endgültig festgestellt, die obigen Verhältnisse sprechen für das Vorhandensein von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Die gleichen Umstände scheinen auch bei einigen anderen cyklischen Körpern, wie z. B. Borneol, vorzuliegen, deren Constitution aber ebenfalls noch nicht sicher bekannt ist.

Weitere, die optischen Modificationen betreffende Verhältnisse finden sich in dem Capitel „Entstehung der activen Isomeren" behandelt.

Physikalisches und chemisches Verhalten der optischen Modificationen.

13. **Eigenschaften der Racemkörper.** Von diesen kommen folgende in Betracht:

a) Das Moleculargewicht der krystallisirbaren Racemkörper muss das Doppelte desjenigen der activen Antipoden sein, da ihre Inactivität beweist, dass sie aus zwei Molecülen der letzteren zusammengesetzt sind. Durch die bis jetzt bekannten Methoden der Moleculargewichtsbestimmung hat sich dies indessen noch nicht nachweisen lassen. Das kryoskopische Verfahren liefert das Moleculargewicht der activen Formen, woraus hervorgeht, dass die Racemkörper im Zustande verdünnter Lösungen in die Componenten gespalten sind. Dies wurde z. B. nachgewiesen bei Traubensäure, r-Isonitrosolimonen u. a. — Ebenso hat die Dampfdichtebestimmung des Traubensäurediäthylesters das Moleculargewicht des entsprechenden Weinsäureesters ergeben, es tritt also auch bei der Verdampfung flüchtiger Racemverbindungen Dissociation ein.

b) In Bezug auf die Krystallform zeigen die Racemkörper wesentliche Unterschiede von den beiden activen Modificationen. Während die letzteren stets in zwei Krystallformen auftreten, welche enantiomorph mit einander sind, ist dies bei den Racemkörpern nicht der Fall. Die letzteren liefern stets nur eine Art von Krystallen, und zwar gehören diese immer solchen Krystallgruppen an, welche keine enantiomorphe Formen aufweisen. In dieser Verschiedenheit liegt das hauptsächlichste Kennzeichen der wahren Racemverbindungen.

c) Im Krystallwassergehalte sind die Racemkörper theils von den activen Formen verschieden, theils aber auch übereinstimmend, so dass in dieser Beziehung keine bestimmte Regel obwaltet.

Die unter b) und c) bemerkten Verhältnisse lassen sich aus folgenden Beispielen ersehen:

Traubensäure und Weinsäure:		Krystallgruppe
Racem.	$[C_4H_6O_6 + H_2O]_2$	triklin-holoëdrisch
Activ.	$C_4H_6O_6$	monoklin-hemimorph
Natriumammoniumracemat und -tartrat:		
Racem.	$[Na \cdot NH_4 \cdot C_4H_4O_6 + H_2O]_2$	monoklin-holoëdrisch
Activ.	$Na \cdot NH_4 \cdot C_4H_4O_6 + 4\,H_2O$	rhombisch-hemiëdrisch
Natriumracemat und -tartrat:		
Racem.	$[Na_2 \cdot C_4H_4O_6 + 2\,H_2O]_2$	monoklin-holoëdrisch
Activ.	$Na_2 \cdot C_4H_4O_6 + 2\,H_2O$	rhombisch-hemiëdrisch

Kaliumantimonylracemat und -tartrat:

Racem.	$[K.SbO.C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O]_2$	rhombisch-holoëdrisch
Activ.	$K.SbO.C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$	rhombisch-hemiëdrisch

Carvontetrabromid:

Racem.	$[C_{10}H_{14}Br_4O]_2$	monoklin-holoëdrisch
Activ.	$C_{10}H_{14}Br_4O$	rhombisch-hemiëdrisch

d) Die Dichte der krystallisirten Racemkörper ist meist grösser gefunden worden als diejenige der activen Formen, in einigen Fällen aber auch kleiner. Endlich hat sich bis jetzt bei einer Substanz auch völlige Gleichheit herausgestellt, z. B.:

	Racemformen	Active Formen	$R - A$
Wasserfr. traubens. Weinsäure . .	1,788	1,759	+ 0,029
Aepfelsäure	1,601	1,595	+ 0,006
Camphersäure	1,228	1,188	+ 0,040
Limonentetrabromid	2,225	2,134	+ 0,091
Carvoxim	1,126	1,108	+ 0,018
Brombernsteinsäure	2,073	2,093	— 0,020
Glutaminsäure	1,511	1,538	— 0,027
Mandelsäure	1,300	1,341	— 0,041
Carvontribromid	1,958	1,958	0

In denjenigen Fällen, wo die Dichte der Racemkörper grösser oder kleiner ist als diejenige der activen Formen, ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass die ersteren wahre chemische Verbindungen darstellen. Würden sie blosse mechanische Gemenge sein, so wäre das gleiche Verhalten zu erwarten, wie bei isomorphen Mischkrystallen, deren Dichte sich bekanntlich als additive Eigenschaft erwiesen hat, d. h. es müsste, da die Dichte der beiden activen Isomeren die gleiche ist, auch diejenige des Racemkörpers damit übereinstimmen. Eine eingetretene Contraction oder Dilatation deutet dagegen auf chemische Vereinigung.

e) Die Löslichkeit der Racemkörper ist in der Regel kleiner als die der activen Modificationen, wie z. B. in folgenden Fällen.

100 Thle. Lösungsmittel nehmen bei der Temperatur t^0 auf:

	t^0	Racemformen	Active Formen
Traubensäure u. Weinsäure in Wasser	0^0	8,2 Th.	115,0 Th.
	20	17,0 „	139,4 „
	60	64,5 „	217,6 „
	100	137,8 „	343,5 „
Glycerinsaures Ca in Wasser	20	3,85 „	9,32 „
„ Zn „ „	20	3,87 „	39,03 „
Methoxybernsteins. K in Wasser . .	14	3,0 „	14,0 „
„ Ca „ „ . .	14	0,46 „	5,41 „
Gulonsaures Ca in Wasser	15	1,6 „	5,8 „
Leucin in Wasser	—	0,98 „	2,44 „
Camphersäure in Wasser	20	0,24 „	6,96 „
„ „ Alkohol	15	33,0 „	112,0 „

Die schwerere Löslichkeit der Racemverbindungen lässt sich oft daran erkennen, dass sofort ein krystallinischer Niederschlag entsteht, sowie man concentrirte Lösungen der beiden activen Antipoden mit ein-

ander mischt. Dies zeigen z. B. die *d*- und *l*-Weinsäure, ferner *d*- und *l*-Camphersäure gelöst in Alkohol.

Es giebt indessen auch Substanzen, bei welchen die Racemform leichter löslich ist, als die activen Isomeren, z. B.:

	t^0	Racemformen	Active Formen
Mandelsäure in Wasser	20°	15,97 Th.	8,64 Th.
l-valeriansaures Silber in Wasser . .	20	1,18 „	0,08 „

Die Löslichkeitsverhältnisse der Racemverbindungen können übrigens in manchen Fällen durch den Umstand modificirt werden, dass die letzteren selbst in einer gesättigten Lösung nicht mehr unverändert enthalten sind, sondern sich theilweise in die Antipoden gespalten haben. Dies wurde z. B. in der Traubensäure, sowie Natriumammoniumracemat nachgewiesen.

e) Der Schmelzpunkt der Racemkörper liegt theils höher, theils niedriger als derjenige der activen Formen, und endlich ist in einigen Fällen fast völlige Gleichheit beobachtet worden. Es zeigen sich z. B. folgende Verhältnisse:

	Racemformen	Active Formen	*R* — *A*
Aepfelsäure	130,5°	100°	+ 30,5°
Traubens. u. weins. Dimethyl . .	85	45	+ 40
Methoxylbernsteinsäure	108	89	+ 19
Mannit	168	163,5	+ 4,5
Mannoheptit	203	187	+ 16
Galactosephenylosazon	206	195	+ 11
Camphersäure	202	187	+ 15
Limonentetrabromid	124	105	+ 19
Caronsemicarbazid	178	168	+ 10
α-Pipecolinchlorhydrat	205	190	+ 15
Chlorbernsteinsäure	153,5	176	— 22,5
Brombernsteinsäure	160,5	172	— 11,5
Glutaminsäure	198	202	— 4
Mandelsäure	118	132,8	— 14,8
Fenchylalkohol	34	40	— 6
β-Carvontetrabromid	108	121	— 13
Carvonsemicarbazid	155	162,5	— 7,5

Gulonsäurephenylhydrazid	147 bis 149°
Phenylgulosazon	157 „ 159
Limonen-α-nitrosochlorid	103 „ 104
π-Monobromcampher	92,4 „ 92,7

Zwischen Schmelzpunkt und Dichte scheint Parallelismus obzuwalten, indem bei denjenigen Körpern, wo der Schmelzpunkt der Racemverbindung höher liegt als derjenige der activen Isomeren, dies auch in Bezug auf die Dichte der Fall ist, und umgekehrt.

Was endlich die flüssigen inactiven Racemkörper betrifft, welche durch Mischen gleicher Theile von flüssigen activen Antipoden entstehen, so hat man bis jetzt noch in keinem Falle mit Bestimmtheit nachweisen können, dass dieselben chemische Verbindungen darstellen.

14. Entstehung der Racemkörper. Zu dieser führen folgende vier Wege:

a) Zusammenbringen gleicher Mengen der Antipoden. Wenn die letzteren im gelösten Zustande angewandt werden, so können hierbei Erscheinungen auftreten, deren charakteristisches Merkmal in dem Vorhandensein eines bestimmten Temperaturpunktes besteht, bei dessen Ueberschreitung nach oben oder unten ein vorhandenes System von Körpern sich in ein anderes hin- und zurückverwandelt. Es ist also einerseits Spaltung eines Racemkörpers in die Antipoden, andererseits Rückbildung des ersteren möglich. Diese Umwandlungstemperatur ist bis jetzt nur in wenigen Fällen ermittelt worden. Zunächst bei:

Natriumammoniumracemat, $[Na.NH_4.C_4H_4O_6 + H_2O]_2$

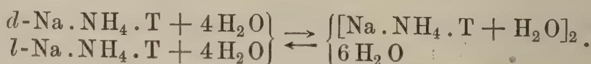
und einer Mischung gleicher Theile von:

d-Natriumammoniumtartrat, $Na.NH_4.C_4H_4O_6 + 4H_2O$
l-Natriumammoniumtartrat, $Na.NH_4.C_4H_4O_6 + 4H_2O$.

Wird eine Lösung des Racemats oder der Tartratmischung bei verschiedenen Temperaturen verdunsten gelassen, so können, wie besonders die Untersuchungen von van't Hoff und Deventer[1]) dargethan haben, folgende Erscheinungen auftreten:

1. Liegt die Temperatur unterhalb 27°, so enthält die Lösung *d*- und *l*-Tartrat, und es scheiden sich beim Verdunsten diese beiden Salze in enantiomorphen Krystallen neben einander aus.
2. Zwischen den Temperaturgrenzen 27 bis etwa 35° findet sich in der Flüssigkeit das Racemat vor und kann durch Krystallisiren erhalten werden.
3. Oberhalb 35° erleidet das Racemat Umwandlung in ein Gemenge gleicher Molecüle Natriumracemat, $[Na_2.C_4H_4O_6]_2$, und Ammoniumracemat, $[(NH_4)_2.C_4H_4O_6]_2$. — Die Bildung dieser beiden Salze kann auch schon bei der Temperatur 30° erfolgen, wenn vorher zu der Lösung feste Krystalle derselben gegeben werden.

Die Umwandlung der *d*- und *l*-Natriumammoniumtartrate in das Racemat findet auch ausserhalb der Lösung statt, wenn ein gepulvertes Gemenge der beiden ersteren Salze auf 27° erwärmt wird, wobei wegen des Freiwerdens von Krystallwasser die Masse sich verflüssigt. Umgekehrt geht ein Gemenge von 1 Mol. Natriumammoniumracemat mit 6 Mol. Wasser, welches die Consistenz eines Breies hat, unterhalb 27° in den festen Zustand über und besteht dann aus den beiden activen Tartraten. Der umkehrbare Process stellt sich durch nachstehende Gleichung dar, in welcher $T = C_4H_4O_6$ ist:



$$\left.\begin{matrix} d\text{-}Na.NH_4.T + 4H_2O \\ l\text{-}Na.NH_4.T + 4H_2O \end{matrix}\right\} \rightleftarrows \left\{\begin{matrix} [Na.NH_4.T + H_2O]_2 \\ 6H_2O \end{matrix}\right. .$$

Ferner sind die Verhältnisse untersucht zwischen:

Kaliumnatriumracemat, $[KNa.C_4H_4O_6 + 3H_2O]_2$
und *d*- u. *l*-Kaliumnatriumtartrat, $KNa.C_4H_4O_6 + 4H_2O$.

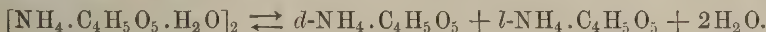
Hier findet sich eine mittelst des Racemats oder der beiden Tartrate hergestellte Lösung je nach der Temperatur in folgenden Zuständen[2]):

---

[1]) van't Hoff und Deventer, Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 165. — [2]) van't Hoff und Goldschmidt, Ebend. 17, 505.

1. Unterhalb etwa — 6⁰ sind *d*- und *l*-Tartrat neben einander vorhanden.
2. Oberhalb — 6⁰ findet die Vereinigung zu Racemat statt. Dieselbe kann besonders durch Zusatz kleiner Krystalle des letzteren Salzes hervorgerufen werden.
3. Das Kaliumnatriumracemat besteht bis zu der Temperatur 41⁰. Bei weiterem Erwärmen zerfällt es in Natriumracemat, $[Na_2 . C_4H_4O_6]_2$, und Kaliumracemat, $[K_2 . C_4H_4O_6 + 2H_2O]_2$.

Endlich hat neuerdings *Kenrick*[1]) gefunden, dass das racemische Ammoniumbimalat oberhalb der Temperatur von circa 73⁰ in die beiden activen Salze zerfällt, gemäss der Gleichung:



$$[NH_4 . C_4H_5O_5 . H_2O]_2 \rightleftarrows d\text{-}NH_4 . C_4H_5O_5 + l\text{-}NH_4 . C_4H_5O_5 + 2H_2O.$$

Man hat also hier eine sehr hoch liegende Umwandlungstemperatur.

Aus diesen wenigen Fällen ist ersichtlich, dass die Temperaturverhältnisse eine wichtige Rolle spielen, sowohl wenn Racemkörper aus den Antipoden erzeugt werden sollen, als auch, wenn umgekehrt die Spaltung der ersteren beabsichtigt wird. Die Ursache, dass bei manchen Substanzen bis jetzt weder das eine noch das andere gelungen ist, liegt nur in der mangelnden Kenntniss der Umwandlungstemperaturen.

b) *Entstehung von Racemkörpern aus einer der activen Formen durch Erhitzen.* Viele active Substanzen erleiden durch längeres Erhitzen eine allmähliche Abnahme ihres Drehvermögens bis zum völligen Verschwinden, ohne dass dabei die Zusammensetzung sich ändert. Man glaubte früher an eine stattfindende Zerstörung der Activität, erkannte dann aber, dass die Ursache in dem Entstehen von Racemkörpern beruht. Zufolge der durch die Wärme gesteigerten Atombewegungen tritt Umwandlung in die entgegengesetzt drehende Modification ein, und hierbei wird sich schliesslich ein Gleichgewichtszustand herstellen, in welchem ebenso viele Molecüle der *d*-Form in die *l*-Form übergehen wie umgekehrt, somit die Mischung aus gleichen Theilen beider besteht.

Um die Racemisirung zu bewirken, müssen die meisten Substanzen lange Zeit einer Temperatur von mindestens etwa 160⁰ ausgesetzt werden. Sie erfolgt z. B., wenn man active Weinsäure, Asparaginsäure, Isopropylphenylglycolsäure, Mandelsäure, Camphersäure unter Zusatz von Wasser im zugeschmolzenen Rohre einige Tage auf 160 bis 200⁰ erhitzt. Aus der Weinsäure entsteht dabei ausser Traubensäure auch eine gewisse Menge constitutionsinactive Mesoweinsäure. — Die activen Terpene, sowie auch der Amylalkohol erleiden bei langem Erhitzen auf 250 bis 300⁰ eine allmähliche Abnahme ihrer Drehung.

Gegenwart gewisser Stoffe beschleunigt in manchen Fällen die Racemisirung. In diesem Sinne wirken z. B. kleine Mengen concentrirte Schwefelsäure auf die Terpene, sowie auf *d*-Valeriansäure. — Actives Leucin, welches durch Erhitzen mit Wasser auf 170 bis 180⁰ nicht verändert wird, geht mit Barytlösung schon bei 150 bis 160⁰ in die Racem-

[1]) *Kenrick*, Ber. d. chem. Ges. **30**, 1749; siehe ferner *van't Hoff* und *Dawson*, ebend. **31**, 528.

verbindung über. — Activer Amylalkohol racemisirt sich rascher, wenn in demselben etwas Natrium gelöst oder Aetzkali zugesetzt wird. — Weinsaure Thonerde beschleunigt die Umwandlung der Weinsäure in Traubensäure.

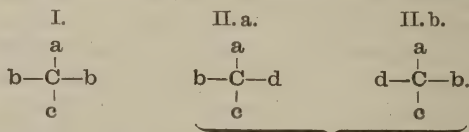
Es giebt endlich auch Körper, bei welchen die Racemisirungstemperatur niedrig liegt. So ist z. B. bei *d*- und *l*-Limonenmonochlorhydrat beobachtet worden, dass deren Drehvermögen schon beim Aufbewahren allmählich sich vermindert.

c) Racemisirung bei der Umwandlung activer Körper in active Derivate. Bewahrt ein actives Molecül bei chemischen Aenderungen seine Constitution, handelt es sich z. B. nur um Ueberführung von Säuren in Salze, Ester, Amide, oder von Alkaloiden in ihre Verbindungen mit Säuren, so bleibt die Activität stets erhalten. Dasselbe ist der Fall bei einfachen Umwandlungen, wie z. B. von activem Amylalkohol in Valeriansäure, Asparagin in Asparaginsäure und Aepfelsäure, u. s. w.

Unter gewissen Umständen kann aber das Product durch Racemisirung inactiv werden, und zwar scheint dies besonders dann der Fall zu sein, wenn die unmittelbar am asymmetrischen Kohlenstoff haftenden Atome an der Reaction theilnehmen. So entsteht z. B. aus activer Aepfelsäure, $CO_2H—{}^*CH.OH—CH_2—CO_2H$, beim Erhitzen mit Bromwasserstoff im zugeschmolzenen Rohre racemische Brombernsteinsäure, $CO_2H—{}^*CHBr—CH_2—CO_2H$. — Active Valeriansäure, $C_2H_5.{}^*CH.CH_3.CO_2H$, liefert, in wässeriger Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt, racemische Oxyvaleriansäure, $C_2H_5.{}^*COH.CH_3.CO_2H$.

Wird bei solchen Umwandlungen die Temperatur niedrig gehalten, so kann in manchen Fällen die Racemisirung verhindert und das Product activ erhalten werden. So lässt sich z. B. aus activer Aepfelsäure durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Chloroform, wobei die Temperatur nicht über den Siedepunkt des letzteren (62^0) steigen kann, active Chlorbernsteinsäure erhalten.

d) Entstehung von Racemkörpern beim Ueberführen inactiver Substanzen in active. Wird eine symmetrische Verbindung I. in Folge Substitution eines der beiden Radicale b b durch d in eine asymmetrische verwandelt, so ist sowohl die Bildung von II. a. wie II. b. möglich:



Wegen der Symmetrie des ursprünglichen Molecüls liegt keine Ursache vor, dass einer der beiden Antipoden II a. oder II b. allein oder vorzugsweise entsteht, vielmehr muss die Bildung beider mit gleicher Geschwindigkeit vor sich gehen und das Product daher ein Racemkörper sein. In der That hat die Erfahrung ergeben, dass alle asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen, wenn man sie aus inactivem Material durch Synthese erzeugt, zunächst im inactiven, d. h. racemischen Zustande auftreten. Noch niemals ist eine active Substanz direct auf künstlichem Wege erzeugt worden. Siehe ferner §. 17.

15. Spaltung der Racemkörper in die Antipoden. Hierfür sind bis jetzt drei verschiedene Methoden bekannt, welche sämmtlich von Pasteur aufgefunden und zuerst bei der Traubensäure angewandt wurden.

a) Spaltung durch Krystallisation. Dieses Verfahren beruht darauf, dass die Racemverbindungen sich im gelösten Zustande unter bestimmten Temperaturverhältnissen in die Antipoden zerlegen und diese letzteren beim Verdunsten der Lösung als enantiomorphe Krystalle abgeschieden werden, welche nach der Lage der charakteristischen Flächen in rechts- und linksactive zu sortiren sind. Man erhält beide Antipoden in gleicher Menge. In Betracht kommt hierbei die bereits in §. 14a besprochene Umwandlungstemperatur, welche für jede Substanz eine andere ist.

Die Methode ist zuerst von Pasteur[1]) 1848 zur Spaltung der Traubensäure in Form ihres Natriumammoniumsalzes angewandt worden. Eine wässerige Lösung der Säure wird in zwei Hälften getheilt, die eine mit Natronlauge, die andere mit Ammoniak neutralisirt, und die Mischung auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis beim Abkühlen sich Krystalle ausscheiden. Man bringt dieselben hierauf durch Zusatz von Wasser wieder zur Lösung und überlässt die Flüssigkeit in einer weiten Krystallisirschale der Verdunstung. Hierbei muss die Temperatur stets unter 27° bleiben. Die sich ausscheidenden Krystalle werden von Zeit zu Zeit mit der Pincette herausgeholt und auf die Lage der hemiëdrischen Flächen geprüft. Die Bildung der *d*- und *l*-Krystalle wird sehr erleichtert, wenn man anfänglich Individuen beider in die Flüssigkeit einlegt.

Wenn die krystallographische Untersuchung Schwierigkeiten bietet, so kann die Frage, ob ein Krystall aus rechts- oder linksweinsaurem, oder endlich aus traubensaurem Natriumammonium besteht, durch ein von Anschütz[2]) angegebenes Verfahren entschieden werden, welches darauf beruht, dass der traubensaure Kalk viel schwerer löslich ist, als die beiden weinsauren Calciumsalze. Man befreit den zu untersuchenden Krystall zunächst durch Abspritzen mit Wasser von anhängender Mutterlauge, löst ein Fragment davon in wenig Wasser und theilt die Flüssigkeit in zwei Theile. Der eine wird mit etwa 3 ccm einer gesättigten Lösung von rechtsweinsaurem Calcium versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Erscheint eine Fällung, so war Linksweinsäure vorhanden; bleibt dieselbe aus und giebt die andere Probe nach Zufügen einer Lösung von linksweinsaurem Calcium einen Niederschlag, so ist Rechtsweinsäure angezeigt. Tritt endlich beide Male Fällung ein, so enthielt der Krystall Traubensäure.

Die Trennung der beiden Natriumammoniumtartrate lässt sich auch in der Weise erreichen, dass man die in der Wärme bereitete Lösung unter sorgfältiger Abhaltung von Krystallen der Salze, sowie von Staub langsam abkühlen lässt, bis sie in den übersättigten Zustand gelangt ist, und sodann kleine Mengen von Krystallen, entweder des *d*-Tartrates oder des *l*-Tartrates, einwirft. Hierbei erfolgt Abscheidung des gleich-

---

[1]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] **24**, 442; **28**, 56. — [2]) Anschütz, Lieb. Ann. **226**, 193.

namigen Salzes, welches man rasch durch Absaugen von der Mutterlauge trennt.

Durch Krystallisation sind z. B. weiter gespalten worden: Die Gährungsmilchsäure in Form ihres Zinkammoniumsalzes, $Zn.NH_4.(C_3H_5O_3)_3 + 3H_2O$, welches in *d*- und *l*-Lactat, $Zn.NH_4.(C_3H_5O_3)_3 + 2H_2O$, zerfällt. Man wendet am besten das Verfahren der übersättigten Lösung an. Ferner das *r*-Isohydrobenzoin, $C_6H_5—CH.OH—CH.OH—C_6H_5$, welches beim Verdunsten der ätherischen Lösung centimetergrosse enantiomorphe Krystalle liefert. Das Hydrobenzoin stellt die nicht spaltbare Modification dar (Erlenmeyer jun.[1]).

b) Spaltung mittelst activer Verbindungen. Werden zwei Antipoden mit ein und derselben activen Substanz chemisch vereinigt, so entstehen zwei Isomere, welche ungleiche Löslichkeit besitzen und in Folge dessen sich trennen lassen. Dieses Verfahren kann zur Zerlegung racemischer Säuren und Basen angewandt werden.

Die Spaltung racemischer Säuren geschieht mit Hülfe von Alkaloiden, von welchen namentlich Cinchonin, Cinchonidin, Chinin, Conchinin, Strychnin, Brucin und Morphin benutzt worden sind. Dieselben stellen alle einsäurige Basen dar und sie werden mit den Säuren in Verhältnissen zusammengebracht, welche der Bildung neutraler oder auch saurer Salze entsprechen. Beim Abkühlen der heiss gesättigten Lösung scheidet sich dann entweder das Salz der *d*-Säure oder dasjenige der *l*-Säure zuerst aus. Dabei handelt es sich häufig nur um Gewinnung des einen Antipoden, da der zweite leichter auf andere Weise beschaffbar ist (z. B. *d*-Weinsäure), und es muss dem entsprechend das Alkaloid ausgewählt werden.

Die Methode wurde 1853 von Pasteur[2]) zur Zerlegung der Traubensäure versucht, wobei er fand, dass bei Benutzung von Cinchonin oder Cinchonicin die *l*-Weinsäure in dem schwerer löslichen Salze enthalten ist, bei Anwendung von Chinin, Chinicin oder Brucin dagegen die *d*-Weinsäure. — Zur Gewinnung von l-Weinsäure, um welche es sich immer handelt, dient am besten das Cinchonin, und man benutzt dabei zweckmässig ein von Marckwald[3]) angegebenes Verfahren, bei welchem auf 2 Mol. $C_4H_6O_6 = 300$, 1 Mol. $C_{19}H_{22}N_2O = 294$, also ungefähr gleiche Theile beider genommen werden. In die kochende wässerige Lösung der Traubensäure trägt man das Cinchonin in Portionen ein, und fügt so viel Wasser hinzu, dass eine klare Lösung entsteht. Beim Erkalten krystallisirt saures *l*-weinsaures Cinchonin in reinem Zustande aus, welches nach eintägigem Stehen abfiltrirt wird. Die Ausbeute beträgt nahezu $^2/_3$ der theoretischen. Nachdem dasselbe nöthigenfalls nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt worden ist, wird es mittelst Ammoniak zerlegt, die vom Cinchonin abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleiacetat versetzt, und aus dem Niederschlage mit Schwefelwasserstoff oder bei grösseren Mengen besser durch verdünnte Schwefelsäure die *l*-Weinsäure abgeschieden. Aus der Mutterlauge des *l*-weinsauren Cinchonins, welche hauptsächlich freie *d*-Weinsäure nebst kleinen Mengen *l*-Weinsäure und die Cinchoninsalze

---

[1]) Erlenmeyer jun., Ber. d. chem. Ges. 30, 1531. — [2]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] 38, 437; Compt. rend. 37, 162. — [3]) Marckwald, Ber. d. chem. Ges. 29, 42.

beider enthält, scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle von saurem *d*-weinsaurem Cinchonin aus, die man absaugt und auf Base verarbeitet. Die von denselben abfiltrirte Flüssigkeit wird in zwei Hälften getheilt, die eine mit Natronlauge, die andere mit Ammoniak genau neutralisirt, sodann vom Cinchonin abfiltrirt und die vereinigten Filtrate stark eingedampft, worauf beim Erkalten zuerst *d*-weinsaures Natriumammonium auskrystallisirt. Man lässt die Mutterlauge weiter verdunsten, bis eine Probe derselben, im Polarisationsapparate geprüft, sich als inactiv oder schwach linksdrehend erweist. Dann ist traubensaures Salz vorhanden, welches auf freie Säure verarbeitet wird, die man schliesslich aufs Neue mit Cinchonin behandelt.

Mit Hülfe von Alkaloiden sind ferner z. B. folgende racemische Säuren gespalten worden:

Mit *d*-Cinchonin:	Das schwerer lösliche Salz enthält die:
Aepfelsäure	*d*-Säure
Methoxylbernsteinsäure	*d*- "
Mandelsäure	*d*- "
Phenyl-α-brommilchsäure	*d*- "
Phenyl-αβ-dibrompropionsäure	*l*- "
Weinsäure	*l*- "
Mit *l*-Strychnin:	
Galactonsäure	*d*- "
Phenyl-αβ-dichlorpropionsäure	*d*- "
Methoxylbernsteinsäure	*l*- "
Milchsäure	*l*- "
Mit *l*-Brucin:	
Phenyl-αβ-dibrompropionsäure	*d*- "
Phenyldibrombuttersäure	*d*- "
Valeriansäure	*l*- "

Die Drehrichtungen von Base und Säure haben, wie aus der obigen Zusammenstellung ersichtlich, auf die Löslichkeit der entstehenden Salze keinen bestimmenden Einfluss.

Die Spaltung racemischer Basen ist bis jetzt stets mit Hülfe von *d*- und *l*-Weinsäure ausgeführt worden, und zwar zuerst von Ladenburg[1]) beim synthetisch dargestellten Coniin. Neutralisirt man die racemische Base mit gewöhnlicher *d*-Weinsäure im Verhältniss gleicher Molecüle, so liefert die Lösung beim Verdunsten zuerst Krystalle von *d*-Coniin-*d*-bitartrat, aus welchen sich die reine *d*-Base gewinnen lässt. Die *l*-Base, welche mit der *d*-Weinsäure kein leicht krystallisirbares Salz giebt, bleibt in der Mutterlauge, und um die Base rein zu erhalten, kann man, wie Marckwald[2]) bei α-Pipecolin gezeigt hat, in der Weise verfahren, dass man zunächst durch Destillation der Lauge mit Kali das *l*-Pipecolin nebst kleinen Mengen der *d*-Base frei macht und sodann mit *l*-Weinsäure neutralisirt. Jetzt bilden sich das gut krystallisirbare *l*-Pipecolin-*l*-bitartrat, welches die reine *l*-Base liefert. — Racemisches α-Pipecolin konnte, indem die Mutterlaugen mehrmals auf

[1]) Ladenburg, Ber. d. chem. Ges. **19**, 2582 (1886). — [2]) Marckwald, ebend. **29**, 43.

diese Weise verarbeitet wurden, beinahe quantitativ in die Antipoden zerlegt werden.

Meist hat man bis jetzt bei solchen Versuchen nur die *d*-Weinsäure allein benutzt und daher nur eine der activen Formen gewonnen, z. B. *d*-Aethylpiperidin, *d*-Copellidin, *l*-Isocopellidin, *l*-Propylendiamin, *d*-Tetrahydrochinaldin u. a.

c) Spaltung mit Hülfe von Pilzen. Wie die Erfahrung ergeben hat, besitzen gewisse organisirte Fermente das Vermögen, bei ihrem Wachsthume in der Lösung von Racemkörpern den einen activen Componenten zum Verschwinden zu bringen, während der andere übrig bleibt. Die Erscheinung wurde zuerst von Pasteur[1]) im Jahre 1860 beobachtet, als er in eine Lösung von traubensaurem Ammonium, welche mit Nährsalzen (Kaliumphosphat und Magnesiumsulfat) versetzt war, Sporen von Penicillium glaucum brachte und dieselben sich entwickeln liess. Die Flüssigkeit nahm immer stärkere Linksdrehung an und schliesslich war keine Rechtsweinsäure mehr vorhanden. Später fand man, dass auch andere Racemkörper bei der Berührung mit verschiedenen Schimmelpilzen, wie Penicillium glaucum, Mucor Mucedo, Aspergillus glaucus, sowie auch Hefearten, sich auf die gleiche Weise verhalten und entweder der rechts- oder linksdrehende Bestandtheil gewonnen werden kann. So wurde z. B. mit Hülfe von Penicillium glaucum erhalten:

d-Milchsäure	*l*-Weinsäure
d-Aethoxylbernsteinsäure	*l*-Glycerinsäure
d-Mandelsäure	*l*-Glutaminsäure
d-Asparaginsäure	*l*-Mannonsäure.

Auch einige racemische Alkohole liessen sich spalten, und zwar blieben unangegriffen z. B. *d*-Methyläthylcarbincarbinol, *l*-Methyläthylcarbinol, *l*-Methylpropylcarbinol, *l*-Methylbutylcarbinol, während die entgegengesetzt drehenden Modificationen von den Pilzen assimilirt wurden.

Ein und derselbe Pilz zerstört daher von gewissen Substanzen die *d*-Form, von anderen die *l*-Form; eine bestimmte Regelmässigkeit hat sich noch nicht erkennen lassen. Dabei ist indess zu bemerken, dass viele der vorhandenen Beobachtungen aus Zeiten herrühren, in welchen die Methoden der Reincultur der Pilze noch wenig ausgearbeitet waren und dass daher manche Versuche wahrscheinlich mit unreinem Material angestellt worden sind[2]).

Die Ausführung eines Spaltungsversuches mit Schimmelpilzen wird zweckmässig in folgender Weise vorgenommen: Man füllt mehrere Zweiliterkolben zu $^5/_6$ mit Wasser an, kocht behufs Sterilisirung eine viertel Stunde lang, setzt einen vorher durch Erhitzen bis 130 bis 150^0 sterilisirten Wattepfropf auf und lässt erkalten. Sodann werden auf je 1 Liter Wasser 3 bis 5 g des Racemkörpers eingetragen und nach dem Lösen eine Reincultur des anzuwendenden Pilzes zugesetzt. Man nimmt

---

[1]) Pasteur, Compt. rend. 51, 298. — [2]) Näheres über die zu den Spaltungen geeigneten Pilze und deren Reincultur siehe: Landolt, Opt. Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 99 bis 108; ferner: P. Lindner, Mikroskopische Betriebscontrole in den Gährungsgewerben; Berlin, P. Parey, 1895.

am besten eine grössere Menge der Cultur, und zwar wird diese hergestellt, indem man vorher eine Probe des ganz rein gezüchteten Pilzes[1]) in einer passenden Nährlösung sich entwickeln lässt. Die letztere kann dargestellt werden, indem man 1 Liter Bierwürze oder Pflaumendecoct (beide von 10 bis 15 Proc. Extractgehalt) mit 10 g Gelatine in warmem Wasser löst, filtrirt und sterilisirt. Zusatz von besonderen Nährsalzen ist dann nicht nöthig. Die Kolben werden mit dem Wattepfropf verschlossen, mehrere Wochen bei mittlerer Temperatur stehen gelassen und von Zeit zu Zeit eine Probe der Flüssigkeit im Polarisationsapparate geprüft, bis schliesslich keine weitere Aenderung des Drehvermögens mehr erkennbar ist. — Man könnte auch die Pilzcultur in einen kleineren Kolben bringen und die Lösung des Racemkörpers continuirlich oder zeitweise durchfliessen lassen.

16. Eigenschaften der activen Modificationen. Was zunächst die physikalischen Eigenschaften betrifft, so können zwei Antipoden nur in Bezug auf solche sich ungleich verhalten, welchen der Gegensatz von positiv und negativ eigenthümlich ist. Dieser äussert sich 1. in der optischen Rechts- und Linksdrehung, 2. in der Enantiomorphie der Krystalle, 3. in der Pyroelektricität der Krystalle. Das Auftreten entgegengesetzt liegender elektrischer Pole beim Erwärmen oder Abkühlen derselben ist z. B. bei *d*- und *l*-Weinsäure und Tartraten, *d*- und *l*-Carvoxim, Fenchonoxim, α-Carvonpentabromid, sowie auch bei Rohrzucker und Milchzucker wahrgenommen worden[2]).

In allen anderen physikalischen Eigenschaften verhalten sich dagegen zwei Antipoden auf völlig gleiche Weise. Wie zahlreiche Beobachtungen ergeben haben, findet diese Uebereinstimmung statt in Bezug auf:

1. Dichte, sowohl im festen Zustande als auch gleich concentrirter Lösungen,
2. Schmelzpunkt und Siedepunkt,
3. Löslichkeit,
4. Lösungswärme,
5. Verbrennungswärme,
6. Neutralisationswärme,
7. Elektrisches Leitvermögen,
8. Brechungsexponenten.

In chemischer Hinsicht können die Antipoden theils gleich, theils ungleich sich verhalten.

Vollständige Gleichheit findet erstens statt bezüglich der Bindung von Krystallwasser oder einer anderen inactiven Gruppe. Die entsprechenden Racemkörper können dagegen, wie §. 13 gezeigt, hierin abweichen.

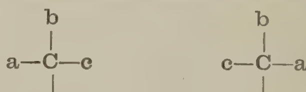
Wird ferner die *d*- und *l*-Form eines Körpers in Verbindungen übergeführt, welche noch den ursprünglichen activen Complex, aber kein neu hinzugetretenes asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, so sind die beiden Producte nur in der Drehungsrichtung und der Krystallform

---

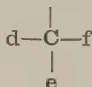
[1]) Zu beziehen aus dem mykologischen Institute von Král. Prag, Kleiner Ring. — [2]) Ueber die Pyroelektricität der Krystalle siehe Liebisch, Grundriss der physikalischen Krystallographie 1896, S. 462.

wieder verschieden, in den anderen physikalischen Eigenschaften dagegen völlig übereinstimmend. Dies ist der Fall, wenn z. B. *d*- und *l*-Weinsäure an anorganische oder inactive organische Basen gebunden wird.

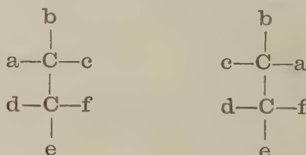
Anders ist aber das Verhalten, wenn die beiden Antipoden durch Verbindung mit einer activen Substanz in Derivate übergeführt werden, welche neue asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten. Wählt man beide Male die nämliche optische Modification der zugefügten Substanz, sättigt also z. B. *d*-Cinchonin 1. mit *d*-Weinsäure und 2. mit *l*-Weinsäure, so werden die zwei chemisch isomeren Verbindungen jetzt von einander abweichen in der Grösse ihres Drehvermögens, sowie aber auch in allen physikalischen Eigenschaften, so z. B. in der Löslichkeit. Nach der van't Hoff'schen Theorie folgt die Verschiedenheit aus dem Umstande, dass, wenn eine rechts- und linksasymmetrische Gruppe:



an den nämlichen asymmetrischen Complex



gebunden wird, die beiden entstehenden Körper



nicht mehr Spiegelbilder von einander sind.

Hierauf beruht das schon §. 15 b. behandelte Verfahren der Trennung zweier Antipoden.

Mit diesen Verhältnissen stehen vielleicht im Zusammenhange einige physiologische Unterschiede, welche man zwischen den Antipoden beobachtet hat. So fand E. Fischer[1]), dass, wenn Hefe auf die *d*- und *l*-Formen verschiedener Zuckerarten einwirkt, immer nur die eine Modification der Gährung unterliegt, während die andere unverändert bleibt. So werden

vergährt:	nicht vergährt:
d (+) Glucose	*l* (—) Glucose
d (+) Mannose	*l* (—) Mannose
d (+) Galactose	*l* (—) Galactose
d (—) Fructose	*l* (+) Fructose.

Ganz analoge Erscheinungen zeigen, wie schon §. 15 c. erwähnt, die Schimmelpilze in ihrer Wirkung auf viele Racemkörper, und endlich auch

---

[1]) E. Fischer, Ber. d. chem. Ges. **23**, 382, 389, 2621; **25**, 1259; **27**, 2031, 2035, 2985, 3479; **28**, 1429.

gewisse nicht organisirte Fermente (Enzyme) bezüglich ihres Spaltungsvermögens für Glucoside.

Eine Erklärung dieser auswählenden Wirkung liegt möglicherweise in dem Umstande, dass sowohl die Enzyme als auch die organisirten Fermente Eiweissstoffe enthalten, welche activ und zwar stets linksdrehend sind. Es könnte daher ein ungleiches chemisches Verhalten derselben gegen Antipoden auftreten.

Dass übrigens nicht allein die Drehrichtung, sondern auch die Configuration der Molecüle bei diesen Verhältnissen eine Rolle spielt, geht aus dem Umstande hervor, dass isomere Zuckerarten, welche in gleichem Sinne drehen, doch von Hefe in verschiedener Weise angegriffen werden. So sind nach E. Fischer:

Leicht vergährbar	*d*-Glucose u. *d*-Mannose
Schwerer vergährbar	*d*-Galactose
Nicht vergährbar	*d*-Talose.

Wie schon früher bemerkt, zeigt sich auch bei der Spaltung racemischer Säuren durch Alkaloide (§. 15, b.), sowie in der Wirkung von Schimmelpilzen auf Racemkörper (§. 15, c.) kein regelmässiger Einfluss der Drehungsrichtung.

Endlich ist zu erwähnen, dass weitere physiologische Unterschiede zwischen Antipoden beobachtet worden sind in Bezug auf Geschmack und auf Giftigkeit. So fand Piutti das *d*-Asparagin süss, das *l*-Asparagin fade schmeckend, und nach Chabrié soll die *l*-Weinsäure in grösseren Dosen ein ungefähr doppelt so starkes Gift sein als die *d*-Weinsäure.

17. Entstehung der activen Isomeren. Diese kann auf folgende Arten stattfinden:

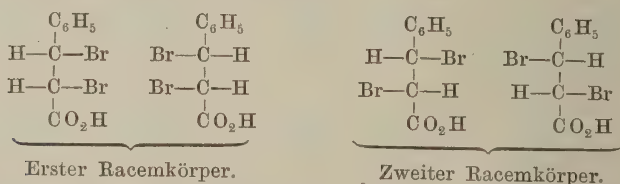
a) Aus inactivem Material. Künstliche Darstellung activer Verbindungen. Die Erscheinung, dass, wenn in der Natur vorkommende active Substanzen auf synthetischem Wege dargestellt werden, die erhaltenen Producte sich stets als inactiv erweisen, hatte früher zu der Meinung geführt, es könnten die mit Drehvermögen begabten Körper nur innerhalb der pflanzlichen und thierischen Zelle entstehen. Diese besonders von Pasteur vertretene Ansicht musste aufgegeben werden, als allmählich die Beweise sich mehrten, dass die Inactivität der künstlichen Producte nur von ihrer racemischen Natur herrührt. Im Jahre 1873 führte Jungfleisch die erste vollständige Synthese eines activen Körpers, nämlich der in Pflanzen vorkommenden *d*-Weinsäure aus, indem er Aethylen durch die Zwischenproducte Aethylenbromid, Aethylencyanid, Bernsteinsäure, Dibrombernsteinsäure in Traubensäure überführte und diese der Spaltung unterwarf. Das erste künstlich dargestellte active Alkaloid war *d*-Coniin, welches Ladenburg aus dem synthetischen α-Propylpiperidin durch Spaltung mit Weinsäure gewonnen hatte.

Aus der Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoff ergeben sich, wie van't Hoff zuerst erörtert hat, bezüglich der Synthese activer Stoffe folgende Verhältnisse:

1. Wenn die aus einer symmetrischen Substanz dargestellte Verbindung nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so bildet sich stets ein einziger Racemkörper. Dasselbe ist der Fall, wenn das Molecül der entstandenen activen Verbindung zwei asymmetrische Kohlenstoffatome führt, aber dabei aus zwei gleich zusammengesetzten Hälften besteht. So kann z. B. aus Bernsteinsäure nur eine racemische Dibrombernsteinsäure hervorgehen.

2. Entsteht aus dem inactiven Material ein zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltendes Molecül, welches keinen gleichhälftigen Bau besitzt, so ist die gleichzeitige Bildung von zwei racemischen Paaren möglich, deren Spaltung zu vier activen Isomeren führen muss. Die beiden Racemkörper brauchen dabei nicht in gleichen Mengen zu entstehen, sondern es kann in Folge verschiedener Stabilität derselben die Bildung der einen bei der Reaction besonders bevorzugt, die der anderen vielleicht ganz unterdrückt sein.

So wird z. B. die Zimmtsäure $C_6H_5.CH{=}CH.CO_2H$ folgende Zimmtsäuredibromide liefern können:



Erster Racemkörper. Zweiter Racemkörper.

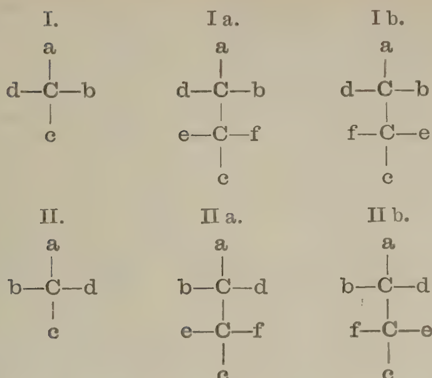
Das inactive Bromirungsproduct der Zimmtsäure enthält nach Liebermann u. Hartmann [1]) wahrscheinlich nicht die beiden Racempaare, sondern nur eines, dessen Spaltung bis jetzt zu Antipoden mit den Drehungen $[\alpha]_D = + 55^0$ und -41^0 geführt hat. Der andere Racemkörper ist von Liebermann [2]) durch Bromirung der labilen Allozimmtsäure erhalten und annähernd in die Componenten $[\alpha]_D = + 64^0$ und -71^0 zerlegt worden.

b) Aus activem Material. Hierbei können folgende Fälle auftreten:

1. Ein Körper mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom wird in eine Verbindung umgewandelt, welche deren zwei enthält. Der van't Hoff-Le Bel'schen Theorie zufolge muss ein actives Molecül **Cabcd**, dessen rechtsdrehende Configuration nachstehend durch I. dargestellt werden soll, bei Einführung der Gruppe **e—C—f** zwei isomere Producte I a. und I b. liefern, welche nicht zusammengehörige Antipoden sind. Sie besitzen daher verschiedene Eigenschaften und können in ungleichen Mengen entstehen. Ebenso werden aus der linksdrehenden Configuration II. die nichtantipodischen Isomeren II a. und II b. hervorgehen:

---

[1]) Liebermann u. Hartmann, Ber. d. chem. Ges. 26, 1664. — [2]) Liebermann, ebend. 27, 2037.



In diesem Falle liefert also die ursprüngliche rechts- oder linksdrehende Substanz bei der chemischen Umwandlung keinen Racemkörper, sondern ein Gemenge von zwei activen Isomeren, welchen ungleich starkes Drehungsvermögen zukommen muss. Die Verhältnisse sind somit andere, als bei der Synthese aus inactivem Material.

Unter den obigen vier Isomeren bilden je zwei wirkliche Antipoden, nämlich Ia. mit IIb. und Ib. mit IIa., welche sich zu zwei Racemverbindungen vereinigen lassen. Eine Mischung dieser beiden letzteren muss entstehen, wenn man die Racemform I + II der ursprünglichen Substanz der chemischen Umwandlung unterwirft, das Reactionsproduct wird dann inactiv sein.

Selbstverständlich bleibt die Sachlage die nämliche, wenn das neue asymmetrische Kohlenstoffatom nicht durch Aufbau zugeführt, sondern aus einem in der Verbindung vorhandenen symmetrischen Kohlenstoffatom erzeugt wird.

Die obigen Verhältnisse, auf welche van't Hoff[1]) zuerst aufmerksam gemacht hat, lassen sich, wenn die in den vier Isomeren enthaltenen zwei asymmetrischen Gruppen mit $\pm A$ und $\pm B$ bezeichnet werden, auch in folgender Weise ausdrücken:

Die ursprüngliche + Verbindung liefert die Körper: $\begin{cases} +A+B \\ +A-B \end{cases}$

" " — " " " " $\begin{cases} -A+B \\ -A-B \end{cases}$

und die beiden Antipodenpaare sind:

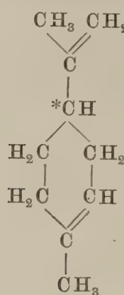
$$\left.\begin{matrix} +A+B \\ -A-B \end{matrix}\right\} \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} +A-B \\ -A+B \end{matrix}\right\}.$$

Kennt man die specifischen Rotationen der vier Isomeren, so würden sich die den Gruppen A und B zukommenden Drehungswerthe berechnen lassen.

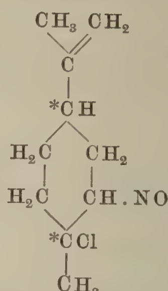
Diese theoretischen Voraussagungen sind durch die Erfahrung mehrfach bestätigt worden. Wird z. B. Limonen durch Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure unter Zusatz von Eisessig in die Nitrosochlorid-

[1]) van't Hoff, La chimie dans l'espace 1875, p. 17—28. Lagerung der Atome im Raume 1894, S. 45.

verbindung $C_{10}H_{16}.NOCl$ übergeführt, wobei man mit grosser Wahrscheinlichkeit die Constitutionen hat:



Limonen



Limonennitrosochlorid

so bilden sich nach Wallach[1]) von der letzteren Substanz stets zwei Isomeren (α und β), welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aether leicht getrennt werden können, und zwar entsteht aus:

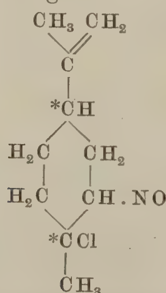
+ Limonen	α-Nitrosochlorid $[\alpha]_D$	= + 313,4°
	β- „ „	= + 240,3
— Limonen	α- „ „	= — 314,8
	β- „ „	= — 242,2

Es stellen somit einerseits die beiden α-, andererseits die beiden β-Verbindungen optische Antipoden dar.

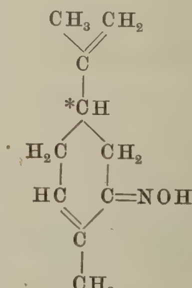
Bei der Reaction entstehen die α-Nitrosochloride stets in grösserer Menge, als die β-Verbindungen; die ersteren krystallisiren in gut ausgebildeten monosymmetrischen Prismen, lösen sich leicht in Aether und erleiden beim Aufbewahren bald Zersetzung, die letzteren sind kleinkrystallinisch, in Aether schwer löslich und viel stabiler. Chemisch verhalten sich die α- und β-Isomeren auf ganz gleiche Weise, die letzteren zeigen jedoch in Benzollösung das doppelte Moleculargewicht. Wallach[2]).

Dipenten (d-l-Limonen) liefert ein inactives Product, welches ein Gemenge von zwei Racemkörpern ist. Wallach[3]).

Von den in den Limonennitrosochloriden enthaltenen zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen kann das eine wieder vernichtet werden. Dies geschieht, indem man jene Körper mit alkoholischer Kalilösung behandelt, wobei sie unter Austritt von H + Cl in Carvoxime $C_{10}H_{14}.NOH$ übergehen:



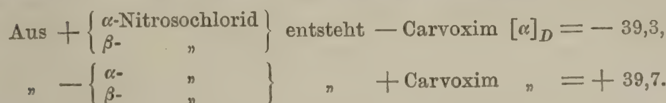
Limonennitrosochlorid



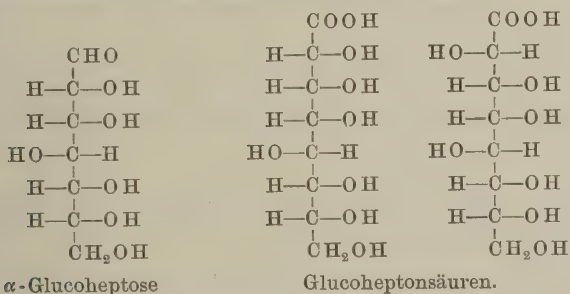
Carvoxim.

[1]) Wallach, Lieb. Ann. **252**, 108, 145; **270**, 171. — [2]) Wallach, Ber. d. chem. Ges. **28**, 1308. — [3]) Ders., Lieb. Ann. **270**, 175.

Das Carvoxim tritt nur in zwei Formen (*d*- und *l*-) auf, und es muss daher aus α- und β-Nitrosochlorid derselben Art das gleiche Product entstehen. Dies ist, wie Wallach[1]) fand, in der That der Fall, und zwar findet dabei Wechsel der Drehrichtung statt:



2. Wenn in einem Körper, welcher mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, die Zahl der letzteren um eins erhöht wird, so finden die gleichen Verhältnisse, wie die vorhin behandelten, statt, die neue Substanz muss in zwei isomeren Formen auftreten. Die experimentelle Bestätigung hierfür hat E. Fischer[2]) geliefert, indem er fand, dass aus der $-\alpha$-Glucoheptose $C_7H_{14}O_7 . [\alpha]_D = -19{,}7^0$ (Wasser, c = 10) mittelst der Blausäurereaction zwei verschiedene Glucooctonsäuren $C_8H_{16}O_9$ erhalten werden, von welchen die eine als Lacton die Drehung $[\alpha]_D = +45{,}9^0$, die andere $+23{,}6^0$ (Wasser, c = 10) besitzt. In diesem Falle sind, wie sicher festgestellt ist, die Configurationsformeln folgende:



α-Glucoheptose Glucoheptonsäuren.

Auf gleiche Weise entstehen aus der Rhamnose $C_6H_{12}O_5$ zwei isomere Rhamnohexonsäuren $C_7H_{14}O_7$, deren Lactone die Drehungen $[\alpha]_D = +83{,}8^0$ und $+43{,}3^0$ besitzen. Fischer und Piloty[3]). — Dagegen konnte aus der Mannose $C_6H_{12}O_6$ mittelst der Blausäurereaction nur eine der beiden Mannoheptonsäuren $C_7H_{14}O_8$ erhalten werden, und zwar gab *d*-Mannose ein linksdrehendes Säurelacton ($[\alpha]_D = -74{,}2^0$), *l*-Mannose dagegen ein rechtsdrehendes ($[\alpha]_D = +75{,}2^0$). Es waren also die zusammengehörigen Antipoden entstanden, welche sich auch zu einer krystallisirbaren Racemverbindung vereinigen liessen. Dieser Fall zeigt, dass die Bildung einer der beiden möglichen Isomeren besonders begünstigt sein kann. [Fischer[4]), Smith[5]), Hartmann[6])].

3. Zunahme der Anzahl asymmetrischer Kohlenstoffatome findet ferner statt bei der Vereinigung activer Basen mit activen Säuren, wobei zwei in ihren Eigenschaften von einander abweichende

---

[1]) Wallach, Lieb. Ann. **246**, 227. — [2]) E. Fischer, ebend. **270**, 64. — [3]) Fischer u. Piloty, Ber. d. chem. Ges. **23**, 3104. — [4]) Fischer u. Hirschberger, ebend. **22**, 370. Fischer u. Passmore, ebend. **23**, 2226. — [5]) Smith, Lieb. Ann. **272**, 182. — [6]) Hartmann, ebend. **272**, 190.

Antipodenpaare auftreten müssen. Von Salzen dieser Art sind folgende dargestellt worden:

Marckwald[1]) hat *d*- und *l*-α-Pipecolin mit *d*- und *l*-Weinsäure zu sauren Tartraten verbunden, und deren Krystallwassergehalt, Krystallform und Schmelzpunkt bestimmt. Dasselbe geschah mit dem aus racemischer Base und Säure erhaltenen Salze. Es ergab sich:

		Krystall-wasser	Krystall-form	Schmelzpunkt wasserhaltiges Salz	Schmelzpunkt wasserfreies Salz
+ weins.	+ Pipecolin	2 Mol.	monoklin-hemimorph enantiomorph	65—66°	111—120°
— „	— „				
+ „	— „	1 „	?	45—46°	126°
— „	+ „				
r- „	*r*- „	1 „	monoklin	85°	—

Die sauren Tartrate des *d*- u. *l*-Limonen-α-Nitrolbenzylamins, $C_{10}H_{16}.NO.NH.CH_2C_6H_5$, wurden von Wallach und Conrady[2]) auf ihr Drehungsvermögen geprüft. Die unter Anwendung wässerigen Alkohols hergestellten Lösungen enthielten 0,97 bis 1,38 Proc. Salz:

+ weinsaure	+ Base	$[\alpha]_D$	= — 49,9°
— „	— „	„	= + 51,0
+ „	— „	„	= + 69,6
— „	+ „	„	= — 69,9

Daraus berechnen sich die Drehungswerthe für die:

+ Base = — 60° + Säure = + 10°
— „ = + 60 — „ = — 10

Die beiden Basen erleiden also bei der Bindung an Weinsäure eine Umkehrung ihrer Rotationsrichtung.

Ueber Salze der *d*- und *l*-Isopropylphenylglycolsäure ($[\alpha]_D = \pm 135°$) mit Chinin sowie Cinchonin liegen folgende Angaben von Fileti[3]) vor:

	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$
+ Isopropylphenylglycolsaures — Chinin	192—193°	— 79,4°
— „ „ „ — „	204—205	— 118,4
+ „ „ „ + Cinchonin	201	+ 136,8
— „ „ „ + „	167	+ 83,4

Aus denselben geht wieder die Verschiedenheit der beiden nicht antipodischen Isomeren hervor.

c) Bildung activer Körper in der Pflanzen- und Thierzelle. Bei dem in der Pflanzenzelle vor sich gehenden Aufbau asymmetrischer Verbindungen aus inactivem Material könnte erstens erwartet werden, dass, wie bei der künstlichen Synthese, beide Antipoden entstehen und somit Racemkörper sich vorfinden. Zweitens wäre es möglich, dass von den verschiedenen Configurationen eines Atomcomplexes mehrere oder vielleicht alle gleichzeitig sich bilden. So viel die Erfahrung bis jetzt

[1]) Markwald, Ber. d. chem. Ges. **29**, 43. — [2]) Wallach u. Conrady, Lieb. Ann. **252**, 148. — [3]) Fileti, Ber. d. chem. Ges. **26**, IV., 89.

gezeigt hat, tritt aber in den Pflanzen von solchen isomeren Körpern immer bloss einer auf, und dieser ferner fast ausnahmslos nur in einer der activen Formen. So erscheint von den Hexosen allein die rechtsdrehende *d*-Glucose, von den Ketosen die linksdrehende *d*-Fructose, von den vier Weinsäuren nur die rechtsactive Modification. Das Gleiche zeigt sich bei ganzen Gruppen von Pflanzenstoffen, wie den Bitterstoffen und Alkaloiden, welche alle nur in einer der beiden activen Formen vorgefunden werden. In den aus verschiedenen Abiëtineenarten gewonnenen Terpentinölen, sowie in anderen ätherischen Oelen findet sich entweder *d*-Pinen und *d*-Limonen, oder andererseits *l*-Pinen und *l*-Limonen; zugleich kann aber auch Dipenten in denselben enthalten sein, und hier liegt somit ein Fall der Bildung eines Racemkörpers in der Pflanze vor.

Eine Erklärung der obigen Erscheinungen ist bis jetzt noch nicht möglich.

Im thierischen Organismus, welcher hauptsächlich aus asymmetrischen Substanzen gebildet ist und solche auch als Nahrung erhält, kann die Bildung neuer activer Verbindungen durch Aufbau und Abbau erfolgen. Dabei liegt die Möglichkeit vor, dass an den Umsetzungen auch vorhandene inactive Körper sich betheiligen und so in active Stoffe übergeführt werden. Dies zeigt z. B. die Beobachtung, dass in den Organismus gebrachtes Brombenzol im Harne als active Bromphenylmercaptursäure erscheint.

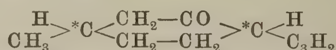
Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass die Eiweissstoffe des Thierreiches und auch der Pflanzen ohne Ausnahme Linksdrehung zeigen, ebenso auch die Leimsubstanzen. Die Gallensäuren drehen dagegen fast alle nach rechts.

18. Gegenseitige Umwandlung der Antipoden. Ein allgemeiner Weg, auf welchem ein activer Körper zur Hälfte sich in die entgegengesetzt drehende Form umwandeln lässt, besteht darin, dass man denselben durch Erhitzen in die Racemverbindung überführt (siehe §. 14, b.), und die letztere sodann spaltet. Auf diese Weise hat z. B. Lewkowitsch aus *l*-Mandelsäure die *d*-Säure erhalten. Dieses Verfahren hat jedoch nur beschränkte Anwendbarkeit, weil bei vielen Substanzen die Racemisirung sich nur schwierig oder gar nicht ausführen lässt.

Eine directe Umkehrung der Rotationsrichtung ist zuerst von Beckmann[1]) bei *l*-Menthon ($[\alpha]_D = +24{,}8$ bis $28{,}5$) beobachtet worden, indem dasselbe durch Behandlung mit 90 proc. Schwefelsäure rechtsdrehend ($[\alpha]_D = +26{,}3$ bis $28{,}1$) wird. Die beiden Isomeren scheinen jedoch nicht im Verhältniss wahrer Antipoden zu einander zu stehen, da dieselben bei der Behandlung mit Hydroxylamin Menthonoxime von ungleichem Verhalten geben. Aus *l*-Menthon entsteht ein krystallisirbares Oxim von der Drehung $[\alpha]_D = -40{,}8$ bis 42 in alkoholischer Lösung, aus *d*-Menthon ein dickflüssiges Oxim, welches ebenfalls Linksdrehung $[\alpha]_D = -4{,}9$ bis $6{,}7$ zeigt. Wenn ferner eines der obigen Menthone mit verdünnten Säuren oder Alkalien erwärmt wird, so geht dasselbe theilweise in das andere über, aber es entsteht keine raceminactive Mischung, sondern in beiden Fällen ein gleich stark rechtsdrehendes Product. Diese Verhält-

[1]) Beckmann, Lieb. Ann. **250**, 322; **289**, 362.

nisse erklären sich wahrscheinlich aus dem Umstande, dass das Menthon, wie aus der Formel ersichtlich,



zwei asymmetrische Gruppen enthält. Würde bei der chemischen Einwirkung eine derselben intact bleiben, so müssten durch Inversion der anderen zwei Isomere entstehen, welche nicht Spiegelbilder von einander sind (siehe §. 16, S. 758).

Die gegenseitige Umwandlung wirklicher Antipoden ist Walden[1]) bei den Aepfelsäuren geglückt, indem er dieselben zunächst durch Behandlung mit PCl_5 oder PBr_5 unter Zusatz von Chloroform in die activen Chlor- oder Brombernsteinsäuren überführte, und in den letzteren das Haloid wieder durch die Hydroxylgruppe substituirte, was unter Anwendung: 1. von Silberoxyd, 2. von Kaliumhydroxyd geschehen konnte. Dabei stellten sich folgende merkwürdige Verhältnisse heraus:

1. Bei der Behandlung der Aepfelsäuren mit PCl_5 geht

d-Aepfelsäure über in *l*-Chlorbernsteinsäure } Umkehrung der
l-Aepfelsäure „ „ *d*-Chlorbernsteinsäure } Drehrichtung.

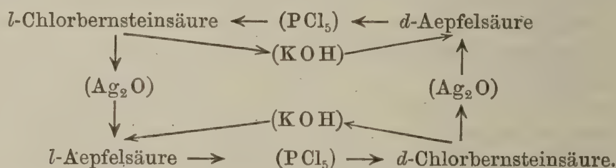
2. Beim Kochen der zuvor mit Alkali neutralisirten Chlorbernsteinsäuren mit Silberoxyd geht

d-Chlorbernsteinsäure über in *d*-Aepfelsäure, } Beibehaltung der
l-Chlorbernsteinsäure „ „ *l*-Aepfelsäure. } Drehrichtung.

3. Werden die Chlorbernsteinsäuren mit alkoholischer oder wässeriger Kaliumhydroxydlösung (auch wässeriger Baryumhydroxydlösung) erwärmt, so geht

d-Chlorbernsteinsäure über in *l*-Aepfelsäure } Umkehrung der
l-Chlorbernsteinsäure „ „ *d*-Aepfelsäure } Drehrichtung.

Mit Hülfe dieser Vorgänge lassen sich somit folgende Kreisprocesse ausführen:



Statt mittelst Kaliumhydroxyd kann die Ueberführung der Chlor- oder Brombernsteinsäuren in die Aepfelsäuren auch durch Einwirkung einer Lösung von Ammoniak in Methylalkohol bewirkt werden, wobei zunächst sich Aminobernsteinsäuren, $CO_2H—CH—CH_2—CO_2$ (mit NH_3 verbunden), bilden. Diese werden sodann durch Kochen mit Barythydrat in die Baryumsalze der Aepfelsäuren umgewandelt. Hierbei geht

d-Chlorbernsteinsäure über in *l*-Aminobernsteinsäure } Umkehrung der
l-Chlorbernsteinsäure „ „ *d*-Aminobernsteinsäure } Drehrichtung,

d-Aminobernsteinsäure über in *d*-Aepfelsäure } Beibehaltung der
l-Aminobernsteinsäure „ „ *l*-Aepfelsäure } Drehrichtung.

---

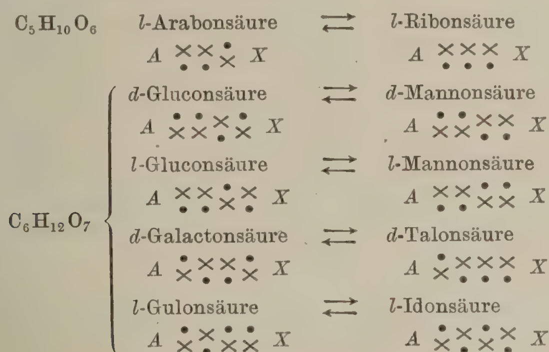
[1]) Walden, Ber. d. chem. Ges. 29, 153 (1896); Walden u. Lutz, l. c. 30, 2795; Walden, l. c. 30, 3147.

Dass die invertirte Aepfelsäure der wahre Antipode der ursprünglichen war, wurde durch die Bestimmung der specifischen Drehung nachgewiesen.

Ein weiterer Fall der obigen Art ist die von Purdie und Williamson[1]) ausgeführte Umwandlung der *d*-Milchsäure durch das Zwischenproduct Chlorpropionsäure in *l*-Milchsäure.

Eine Erklärung darüber, wie der Wechsel der Rotationsrichtung bei der Ueberführung von Aepfelsäure in Chlorbernsteinsäure erfolgen kann, hat Armstrong[2]) zu geben versucht.

19. Gegenseitige Umwandlung activer Isomeren verschiedener Configuration. Derartige Vorgänge wurden, wie bekannt, namentlich bei den Säuren der Zuckergruppe von E. Fischer[3]) aufgefunden. Sie treten ein, wenn diese Säuren mit Chinolin oder Pyridin auf 130 bis 150° erhitzt werden, wobei der Zusatz von Basen hauptsächlich den Zweck hat, die der Reaction hinderliche Lactonbildung zu verhüten. Nach den bisherigen Erfahrungen findet eine Umlagerung von H und OH an dem mit der Carboxylgruppe verbundenen asymmetrischen Kohlenstoffatom statt, und zwar scheint die Reaction immer umkehrbar zu sein, so dass das Product ein Gemenge der ursprünglichen Säure mit der neu entstandenen ist. So haben sich z. B. folgende stereoisomere Säuren gegenseitig in einander überführen lassen[4]):



Ausser diesen Fällen sind noch weitere bekannt.

20. Configurationsinactive nicht spaltbare Modificationen. Wie bereits in dem Capitel über die bei Körpern mit asymmetrischem Kohlenstoff mögliche Anzahl von Stereoisomeren (§. 12) erörtert wurde, kann dieser Typus bei denjenigen Molecülen auftreten, deren Formel sich in zwei gleiche Hälften theilen lässt. Die Inactivität erklärt sich aus dem

---

[1]) Purdie und Williamson, Journ. Chem. Soc. **69**, 873 (1896). — [2]) Armstrong, Proceedings Chem. Soc., Nr. 162, 1896, p. 45. — [3]) E. Fischer, Ber. d. chem. Ges. **23**, 799; **24**, 2137, 3622; **27**, 3193.

[4]) In den Formeln ist:

$A = CH_2OH$, $X = COOH$, • = H, × = OH.

entgegengesetzten, gleich starken Drehungsvermögen der beiden Theile, die sich in ihrer Wirkung compensiren.

Die Richtigkeit dieser Vorstellung folgt aus der Thatsache, dass, wenn die Symmetrie eines solchen Molecüls aufgehoben wird, ein actives Product entsteht. Dies wurde zuerst von E. Fischer[1]) nachgewiesen. Wie er fand, liefert die inactive Schleimsäure $CO_2H—(CH.OH)_4—CO_2H$ bei der Reduction racemische Galactonsäure $CHO—(CH.OH)_4—CO_2H$, welche in die activen Componenten gespalten werden konnte, und umgekehrt lassen sich die letzteren, sowie auch die Galactosen, durch Oxydation in inactive, nicht zerlegbare Schleimsäure umwandeln.

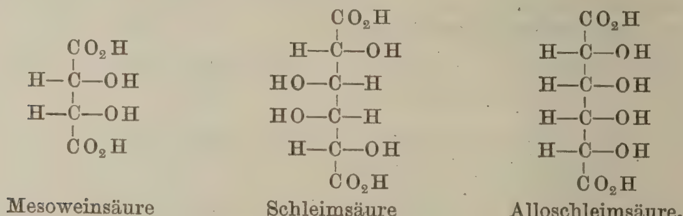
Configurationsinactive Isomeren treten in nachstehenden Classen symmetrischer Körper auf:

a) Bei kettenförmigen Verbindungen mit einer geraden Anzahl asymmetrischer Kohlenstoffatome.

Typus: $R — (^*Cab)_{2,4,6\,..} — R$ (siehe §. 12, Classe II).

Ist n die Anzahl $^*C$, so folgt in diesem Falle die Zahl der möglichen inactiven Formen aus: $i = 2^{\frac{n}{2}-1}$.

Die Configuration derartiger Körper drückt sich, wie schon S. 740 bemerkt, durch folgende Formeln aus:



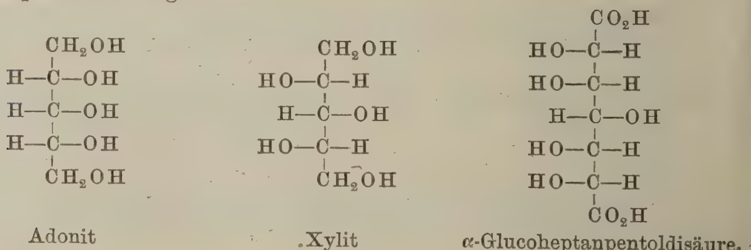
Mesoweinsäure Schleimsäure Alloschleimsäure.

b) Bei kettenförmigen, eine ungerade Anzahl asymmetrischer Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindungen vom:

Typus: $R — (^*Cab)_{3,5,7\,..}\, R$ (§. 12, Classe III),

in den Fällen, wo die mit dem mittelsten Kohlenstoffatom verbundenen gleichen Theile der Kette im entgegengesetzten Sinne asymmetrisch sind, also in ihrer Drehwirkung sich aufheben. Hier ist $i = 2^{\frac{n-1}{2}}$.

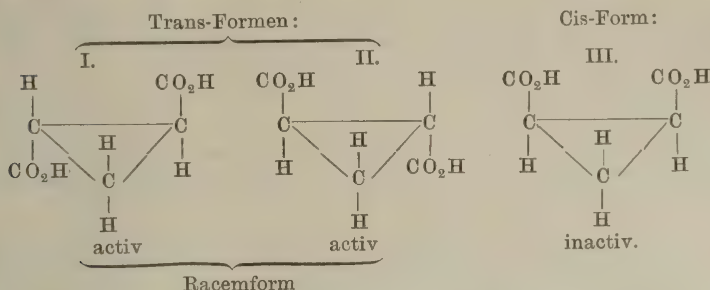
Beispiele sind folgende:



Adonit Xylit α-Glucoheptanpentoldisäure.

[1]) E. Fischer, Ber. d. chem. Ges. 25, 1247, 1260.

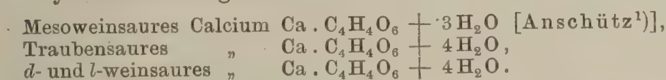
c) Bei den Cis-Formen cyklischer Verbindungen. Den einfachsten Fall bilden die 1, 2-Trimethylendicarbonsäuren, wo bekanntlich drei Isomeren möglich sind:



Die asymmetrischen Symbole I. und II., welche im Spiegelbildverhältnisse zu einander stehen, entsprechen den activen Formen, während das Schema III. eine durch die Gruppe CH_2 gehende Symmetrieebene besitzt und demnach den inactiven Typus darstellt. — In analoger Weise verhalten sich die Hexahydrophtalsäuren, Hexahydroisophtalsäuren, Δ^2-Tetrahydroterephtalsäuren u. a., bei welchen die Racemmodification (Trans-Form) und die constitutionsinactive (Cis-) Form bekannt ist.

21. Unterschiede in den Eigenschaften zwischen racem-inactiven und configurationsinactiven Isomeren. Solche sind beobachtet worden in Bezug auf:

a) Krystallwassergehalt. Z. B.:


Mesoweinsaures Calcium $Ca.C_4H_4O_6 + 3H_2O$ [Anschütz[1])],
Traubensaures „ $Ca.C_4H_4O_6 + 4H_2O$,
d- und *l*-weinsaures „ $Ca.C_4H_4O_6 + 4H_2O$.

Die freie Mesoweinsäure krystallisirt, wie die Traubensäure, mit 1 Mol. H_2O, die activen Weinsäuren dagegen wasserfrei.

b) Schmelzpunkt. Wie aus den nachstehenden Beobachtungen ersichtlich, liegt der Schmelzpunkt der Racemverbindungen meist höher, als derjenige der inactiven Modificationen, jedoch kann auch das umgekehrte Verhalten auftreten. Bei den letzteren Fällen, zu welchen der Erythrit und Derivate desselben gehören, ist es indessen möglich, dass nicht Racemverbindungen, sondern Mischungen vorlagen:

	Racem-inactiv	Config.-inactiv	Diff. *R—C*	Beobachter
Traubens., Mesoweins., wasserfrei .	205—206°	140—143°	+ 64°	Bischoff u. Walden[2])
Dimethylbernsteinsäure	194	120	+ 74	Walden[3])
Diäthylbernsteinsäure	192	128	+ 64	„
Diphenylbernsteinsäure	229	183 (220)	+ 46 (9)	„

[1]) Anschütz, Lieb. Ann. 226, 197. — [2]) Bischoff u. Walden, Ber. d. chem. Ges. 22, 1815. — [3]) Walden, Ztschr. f. phys. Chem. 8, 467.

	Racem-inactiv	Config.-inactiv	Diff.	Beobachter
			$R-C$	
Dimethylglutarsäure	122—127°	99—101°	+ 24,5	Walden[1])
Erythrit	72	118	— 46	Griner[2])
Erythritdibromhydrin	83	135	— 52	„ [2])
Erythritdibromacetin	96	133—134	— 37,5	„
1, 2-Trimethylendicarbonsäure . . .	175	139	+ 36	Buchner[3])
Hexahydrophtalsäure	215	192	+ 23	v. Baeyer[4])
Hexahydroisophtalsäure	118—120	161—163	— 43	Perkin[5])
Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure	220	150—155	+ 67	v. Baeyer[6])

c) Löslichkeit. In den bis jetzt untersuchten Fällen haben sich die configurationsinactiven Formen stets leichter löslich erwiesen, als die Racemkörper. Es lösen 100 Thle. Wasser:

	Racem-inactiv	Config.-inactiv	Activ	Beobachter
Weinsäuren, wasserfrei bei 15° . .	17,1 Th.	125,0 Th.	132,2 Th.	Bischoff u. Walden[7])
Saure Kaliumtartrate bei 19° . . .	0,555 „	12,5 „	0,535 „	
Δ^2-Tetrahydro-terephtalsäure } kaltes Wasser . . .	0,170 „	2,70 „	—	v. Baeyer[8])

d) Dissociationsconstante K, aus dem elektrischen Leitvermögen bestimmt. In dieser Beziehung haben die vorhandenen Beobachtungen keine Regelmässigkeit ergeben:

	Racem-inactiv	Config.-inactiv	Diff.	Beobachter
	K	K_1	$K-K_1$	
Traubensäure, Mesoweinsäure . .	0,097	0,060	+ 0,037	Bischoff u. Walden[9])
Dimethylbernsteinsäure	0,0191	0,0123	+ 0,0068	Walden[10])
Diäthylbernsteinsäure	0,0245	0,0343	— 0,0098	„
Diphenylbernsteinsäure	0,020	0,026	— 0,006	„
Dimethylglutarsäure	0,0055	0,0055	0,	„ [11])

[1]) Walden, Ztschr. f. phys. Chem. 8, 487. — [2]) Griner, Compt. rend. 116, 723; 117, 553. — [3]) Buchner, Ber. d. chem. Ges. 23, 703. — [4]) v. Baeyer, Lieb. Ann. 258, 218. — [5]) Perkin, Chem. Soc. 59, 813. — [6]) v. Baeyer, Lieb. Ann. 251, 308. — [7]) Bischoff u. Walden, Ber. d. chem. Ges. 22, 1817. — [8]) v. Baeyer, Lieb. Ann. 251, 307 bis 308. — [9]) Bischoff u. Walden, Ber. d. chem. Ges. 22, 1815. — [10]) Walden, Ztschr. f. phys. Chem. 8, 467. — [11]) Ders., ebend., S. 487.

III. Beziehungen zwischen Grösse der Drehung und chemischer Constitution.

22. Vorbemerkungen. In der betreffenden Richtung sind eine grosse Zahl von Untersuchungen ausgeführt worden, welche aber bis jetzt nur in wenigen Fällen befriedigende Ergebnisse geliefert haben. Indem man das Drehvermögen der Glieder gewisser Körpergruppen verglich, glaubte man häufig gewisse Regelmässigkeiten erkennen zu können, jedoch erwiesen sich dieselben fast immer durch Ausnahmen getrübt. Die Ursache hiervon kann in der Unsicherheit liegen, welche den Bestimmungen der specifischen Rotation vieler Körper anhaftet. Bei festen Substanzen, welche nur in Lösungen prüfbar sind, ist bekanntlich die Drehung in der Regel mit der Concentration und der Art der inactiven Flüssigkeit veränderlich, und es lassen sich die Zahlen nur in wenigen Fällen zu Vergleichungen heranziehen. Man ist daher auf flüssige active Substanzen angewiesen, aber auch diese können bisweilen zu Bedenken Veranlassung geben. Wenn bei deren Darstellung ein lebhafter Reactionsverlauf und hohe Temperatur in Wirkung traten, so ist eine theilweise Racemisirung des Präparates möglich (siehe §. 14, b), und dasselbe kann dann einen zu niedrigen Drehungswerth besitzen. Eine derartige Aenderung geht auch bei längerem Aufbewahren gewisser Körper vor sich, wie dies z. B. bei Limonenmonochlorhydrat beobachtet worden ist. Endlich ändern sich bestimmte Substanzen durch Polymerisation, jedoch scheint nach §. 6, S. 718 dieser Vorgang ohne Einfluss auf die Drehung zu sein.

Zur Prüfung der Beziehungen zwischen Drehwerth und chemischer Zusammensetzung hat man vielfach die Ester des activen Amyls benutzt, welche alle aus käuflichem, linksdrehendem Amylalkohol von verschieden starker Activität (z. B. $[\alpha]_D = -4{,}5$ Guye, $-4{,}78$ Walden) dargestellt wurden. Solche Präparate enthalten sämmtlich einen gewissen, seiner Grösse nach nicht bestimmbaren Procentsatz an inactiven Isomeren, und sind nur einigermaassen unter einander vergleichbar, wenn sie von dem gleichen Ausgangsmaterial stammen. Die verschiedenen Isomeren des rohen Amylalkohols scheinen bei den chemischen Reactionen nicht in wesentlich ungleichen Mengen angegriffen zu werden, denn Guye und Chavanne[1]) fanden, dass der durch Verseifen einiger Ester regenerirte Alkohol eine gegenüber dem ursprünglichen fast unveränderte Drehung besass.

Bei den folgenden Vergleichungen sind, wenn sie sich auf Körper von verschiedener Zusammensetzung beziehen, selbstverständlich stets die molecularen Drehungen $[M] = \frac{M}{100} [\alpha]$ in Anwendung gebracht, während für isomere Substanzen die specifischen Drehungen $[\alpha]$ genügen.

---

[1]) Guye u. Chavanne, Bull. soc. chim. [3] **15**, 275 (1896).

23. **Isomere Körper.** Ein Bild der hier auftretenden Verhältnisse ergiebt sich aus nachstehenden Beobachtungen:

a) Metamerie, Structurisomerie.

1. Verschiebung des activen Radicals.

Amylessigsäure	$[\alpha]_D = + 8{,}53$	Walden, Z. f. phys. Ch. **15**, 638.
Essigsaures Amyl	„ $= + 2{,}50$	
Diamylessigsäure	„ $= + 18{,}27$	„
Amylessigsaures Amyl	„ $= + 7{,}01$	
Valeriansaures Methyl	„ $= + 16{,}83$	Guye und Chavanne, Arch. phys. nat. [4] **1**, 54.
Ameisensaures Amyl	„ $= + 2{,}01$	

In diesem Falle treten sehr starke Differenzen auf.

2. Alkoholradical activ, Isomerie im inactiven Säureradical.

Norm.-buttersaures Amyl	$[\alpha]_D = + 2{,}97$	Walden, Z. f. phys. Ch. **15**, 638.
Iso- „ „	„ $= + 2{,}83$	
Norm.-brombuttersaures Amyl . .	„ $= + 2{,}27$	„
Iso- „ „ . .	„ $= + 2{,}53$	

Unterschiede in der specifischen Drehung sehr gering.

3. Alkoholradical inactiv, Isomerie im activen Säureradical.

Norm.-butyryläpfelsaures Methyl .	$[\alpha]_D = - 22{,}44$	Walden, Z. f. phys. Ch. **17**, 245.
Iso- „ „ .	„ $= - 22{,}36$	
Norm.- „ Aethyl . .	„ $= - 22{,}22$	„
Iso- „ „ .	„ $= - 21{,}99$	
α-Brom-N-butyryläpfelsaures Aethyl	„ $= - 24{,}76$	„
α- „ -I- „ „	„ $= - 22{,}57$	

Unterschiede ebenfalls sehr gering.

4. Säureradical activ, Isomerie im activen Alkoholradical.

Valeriansaures N-Butyl	$[\alpha]_D = + 10{,}60$	Guye und Chavanne, Compt. rend. **116**, 1454.
„ I- „	„ $= + 10{,}48$	
Glycerinsaures N-Propyl	„ $= - 12{,}94$	Frankland u. MacGregor, J. chem. Soc. **63**, 524.
„ I- „	„ $= - 11{,}82$	
„ N-Butyl	„ $= - 11{,}02$	„
„ I- „	„ $= - 14{,}23$	
„ Sec.- „	„ $= - 10{,}58$	
Aepfelsaures N-Propyl	„ $= - 11{,}62$	Walden, Z. f. phys. Ch. **17**, 245.
„ I- „	„ $= - 10{,}41$	
Weinsaures N-Propyl	„ $= + 29{,}11$	Freundler, Ann. chim. phys. [7] **3**, 433.
„ I- „	„ $= + 34{,}83$	

Diacetylweinsaures N-Butyl . . .	$[\alpha]_D = +\ 8{,}0$	}	Freundler, Ann. chim. phys. [7] 3, 433.
„ I- „ . . .	„ $= +17{,}0$		
Dipropionylweinsaures N-Butyl . . .	„ $= +\ 6{,}9$	}	„
„ I- „ . . .	„ $= +11{,}4$		
Dibutyrylweinsaures N-Butyl . . .	„ $= +\ 6{,}0$	}	„
„ I- „ . . .	„ $= +\ 8{,}5$		

Die Isoverbindungen zeigen somit theils ein höheres, theils niedrigeres Drehvermögen als die normalen.

b) Ortsisomerie bei Benzolderivaten.

Ueber den Einfluss der *o*-, *m*-, *p*-Stellung einer activen und inactiven, oder zweier activer Gruppen in bisubstituirten Benzolkörpern liegen eine Anzahl von Untersuchungen vor.

1. Von H. Goldschmidt und Freund[1]) sind die specifischen Drehungen folgender fester Körper aus Lösungen in Chloroform, deren Procentgehalt p innerhalb jeder Gruppe nahezu gleich war, bestimmt worden.

Bei einigen Gruppen wurden auch die Verbindungen $C_6H_5 . R$ untersucht, um durch Vergleich mit $C_6H_4<^{R}_{CH_3}$ die Wirkung des Eintrittes von CH_3 feststellen zu können.

Die Differenzen δ geben die Zu- oder Abnahme der molecularen Drehung von einem Gliede zum anderen an:

		$[\alpha]_D$	$[M]_D$	δ
I. $p = 5{,}3$	Phenylcarbaminsaures *l*-Amyl	$+\ 4{,}19$	$+\ 8{,}7$	
	o-Tolylcarbaminsaures *l*- „	$+\ 2{,}66$	$+\ 5{,}9$	$-\ 2{,}8$
	m- „ $\left[C_6H_4<^{CH_3}_{NH.COO.C_5H_{11}}\right]$	$+\ 3{,}85$	$+\ 8{,}5$	$+\ 2{,}6$
	p- „	$+\ 4{,}47$	$+\ 9{,}9$	$+\ 1{,}4$
II. $p = 5{,}6$	Phenylcarbaminsaures *l*-Menthyl . . .	$-77{,}2$	$-212{,}3$	
	o-Tolylcarbaminsaures *l*- „ . . .	$-65{,}9$	$-190{,}4$	$-21{,}9$
	m- „ $\left[C_6H_4<^{CH_3}_{NH.COO.C_{10}H_9}\right]$	$-71{,}4$	$-206{,}4$	$+16{,}0$
	p- „	$-72{,}3$	$-208{,}9$	$+\ 2{,}5$
III. $p = 2{,}7$	Carbanilido-*d*-Carvoxim	$+31{,}7$	$+\ 89{,}9$	
	Carbo-*o*-toluido-*d*-Carvoxim	$+27{,}4$	$+\ 81{,}7$	$-\ 8{,}2$
	„ -*m*- $\left[C_6H_4<^{CH_3}_{NH.CO.NO:C_{10}H_{14}}\right]$	$+29{,}8$	$+\ 88{,}8$	$+\ 7{,}1$
	„ -*p*-	$+30{,}8$	$+\ 91{,}6$	$+\ 2{,}8$
IV. $p = 9$ bis 10	Benzoyl-*d*-Carvoxim	$+26{,}6$	$+\ 71{,}7$	
	o-Toluyl-*d*-Carvoxim	$+27{,}1$	$+\ 76{,}6$	$+\ 5{,}1$
	m- „ $\left[C_6H_4<^{CH_3}_{CO.NO:C_{10}H_{14}}\right]$ . .	$+26{,}9$	$+\ 76{,}0$	$-\ 0{,}6$
	p- „ . .	$+23{,}4$	$+\ 66{,}3$	$-\ 9{,}7$
V. $p = 5{,}5$	*o*-Brombenzoyl-*d*-Carvoxim	$+26{,}0$	$+\ 90{,}3$	
	m- „ $\left[C_6H_4<^{Br}_{CO.NO:C_{10}H_{14}}\right]$ . .	$+18{,}2$	$+\ 63{,}5$	$-26{,}8$
	p- „ . .	$+14{,}9$	$+\ 51{,}9$	$-11{,}6$

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 14, 394 (1894).

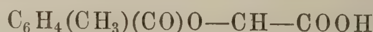
VI.	*o*-Nitrobenzoyl-*d*-Carvoxim		inactiv		
$p = 4{,}6$	*m*- „	$\left[C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CO.NO:C_{10}H_{14}\end{matrix}\right]$ . .	+ 20,7	+ 64,9	— 10,5
	p- „	. .	+ 17,3	+ 54,4	

Im Allgemeinen ergiebt sich hieraus Folgendes:

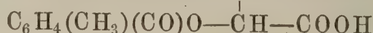
a) Bezüglich des Einflusses der Stellung nimmt bei den Gruppen I., II., III. die Drehung in der Reihenfolge *o, m, p* zu, bei den Gruppen IV., V., VI. dagegen ab.

b) Die Einführung einer Methylgruppe hat bei I., II., III. eine Abnahme, bei IV. eine Zunahme der Activität zur Folge.

2. Die nachstehenden Ester der Ditoluylweinsäure



$$C_6H_4(CH_3)(CO)O—CH—COOH$$



$$C_6H_4(CH_3)(CO)O—CH—COOH$$

sind von Frankland und Malcolm[1]) im geschmolzenen Zustande bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden.

Methylester	Temp.	100°		137°		183°	
o-Verbindung . . .	$[\alpha]_D$	= — 68,0	11,0	— 61,7	8,9	— 52,8	8,2
m- „ . . .	„	= — 79,0	23,8	— 70,6	20,9	— 61,0	15,9
p- „ . . .	„	= — 102,8		— 91,5		— 76,9	
Aethylester							
o-Verbindung . . .	„	= — 54,7	9,0	— 50,4	8,3	—	
m- „ . . .	„	= — 63,7	26,3	— 58,7	22,8	—	
p- „ . . .	„	= — 90,0		— 81,5		— 69,5	

Hier steigen die Drehungen in der Ordnung *o, m, p*, und zwar ist die Differenz zwischen *o* und *m* immer kleiner, als diejenige zwischen *m* und *p*. Diese Verhältnisse bleiben bei verschiedenen Temperaturen die nämlichen.

3. Die specifischen Drehungen folgender Körper sind von Binz [Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 727 (1893)] aus Lösungen in Chloroform abgeleitet worden:

			$[\alpha]_D$	
o-Oxybenzylidenfenchylamin		($p = 2{,}5$)	+ 66,0	6,0
p- „	$\left[C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH:N.C_{10}H_{17}\end{matrix}\right]$	($p = 1{,}3$)	+ 72,0	
o-Methoxybenzylidenfenchylamin		($p = 5$)	+ 59,4	18,7
p- „	$\left[C_6H_4<\begin{matrix}O.CH_3\\CH:N.C_{10}H_{17}\end{matrix}\right]$	($p = 5$)	+ 78,1	

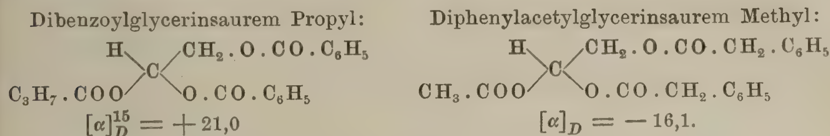
4. Walden [Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 245 (1895)] erhielt aus Lösungen in Eisessig ($c = 1$) für:

Aepfelsäuredi-*o*-Toluid	$[\alpha]_D$ = — 66,5	3,5
„ -*p*- „	„ = — 70,0	

[1]) Journ. chem. Soc. 69, 1309 (1896).

In der Mehrzahl dieser Isomerien kommt somit der *p*-Verbindung eine höhere Drehung zu, als dem *o*-Körper.

Endlich sind Fälle bekannt, wo isomere Körper sogar entgegengesetzte Drehung besitzen. Dies zeigt sich bei:



$[\alpha]_D^{15} = +21,0$ $[\alpha]_D = -16,1.$

Frankland u. Mac Gregor [Journ. chem. Soc. 69, 104 (1896)].

Ferner bei den Isomeren der Santoningruppe, für welche aus Lösungen in Chloroform erhalten wurde:

Santonin	$[\alpha]_D = -171,4^0$
Metasantonin	„ $= +118,8$
Santonid	„ $= +744,6$
Metasantonid	„ $= -223,5$
Parasantonid	„ $= +897,3$

Carnelutti und Nasini [Ber. 13, 2208 (1880)].

c) *Stereoisomere Körper.*

Eine Reihe von Walden [Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 377 (1896)] ausgeführter Beobachtungen erstrecken sich auf die activen Amylester der Fumarsäure und Maleïnsäure, sowie Derivate derselben. Zu ihrer Darstellung hatte *l*-Amylalkohol gedient:

Diamylester	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff. $F-M$
der Fumarsäure	+5,93	+15,17	+3,35
„ Maleïnsäure	+4,62	+11,82	
„ Chlorfumarsäure	+5,78	+16,78	+5,08
„ Chlormaleïnsäure	+4,03	+11,70	
„ Bromfumarsäure	+5,99	+20,07	+4,71
„ Brommaleïnsäure	+4,58	+15,36	
„ Methylfumarsäure (Mesacons.) . .	+5,93	+16,01	+4,84
„ Methylmaleïnsäure (Citracons.) .	+4,14	+11,17	
		Mittel:	4,50

Bei allen diesen Körpern zeigt sich, dass der fumaroiden Form eine um etwa 4,5 höhere Molecularrotation zukommt, als der maleïnoiden Form.

Geht man dagegen zu Verbindungen über, welche mit diesen Typen im Zusammenhange stehend, aber gesättigt (der Bernsteinsäurereihe angehörig) sind, so trifft nach Walden die obige Regel nicht mehr zu. wie bei folgenden:

Diamylester	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff. $F-M$
der *p*-Dimethylbernsteinsäure	+3,66	+10,47	+0,68
„ Anti- „	+3,42	+9,79	
„ Traubensäure	+3,37	+9,77	+4,06
„ Mesoweinsäure	+4,77	+13,83	

Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass ein Traubensäureester des activen Amylalkohols nicht existirt. Derselbe ist ein Gemenge von *d*- und *l*-weinsaurem Amylester, welche beiden Körper, da sie nicht Spiegelbilder von einander sind, keine Racemverbindung zu geben vermögen.

24. Homologe Reihen. Die hier auftretenden Verhältnisse lassen sich aus folgenden Beobachtungen ersehen.

Aenderung der Molecularrotation mit der Zunahme um CH_2.

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
1. Ameisensaures Amyl	+ 2,01	+ 2,33	
Essigsaures „	+ 2,53	+ 3,29	+ 0,96
Propionsaures „	+ 2,77	+ 3,99	+ 0,70
N-Buttersaures „	+ 2,69	+ 4,25	+ 0,26
N-Valeriansaures „	+ 2,52	+ 4,33	+ 0,08
N-Capronsaures „	+ 2,40	+ 4,46	+ 0,13
N-Heptylsaures „	+ 2,21	+ 4,42	— 0,04
N-Caprylsaures „	+ 2,10	+ 4,49	+ 0,07
N-Nonylsaures „	+ 1,95	+ 4,44	— 0,05
Laurinsaures „	+ 1,56	+ 4,21	
Palmitinsaures „	+ 1,28	+ 4,17	
Stearinsaures „	+ 1,27	+ 4,49	

Guye u. Chavanne [C. r. **120**, 452. Bull. soc. chim. (3) **15**, 275 (1896)].

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
2. Menthol	— 50,0°	— 78,0°	
Ameisensaures Menthyl	— 79,52	— 146,3	+ 68,3
Essigsaures „	— 79,42	— 157,3	+ 11,0
Propionsaures „	— 75,51	— 160,2	+ 2,9
N-Buttersaures „	— 69,52	— 156,9	— 4,3
N-Valeriansaures „	— 65,55	— 157,3	+ 0,4
N-Capronsaures „	— 62,07	— 157,7	+ 0,4
N-Heptylsaures „	— 58,85	— 157,7	0,0
N-Caprylsaures „	— 55,25	— 155,8	— 1,9

Tchúgaeff, Ber. d. chem. Ges. **31**, 364.

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
3. Valeriansäure	+ 13,64	+ 13,91	
Valeriansaures Methyl	+ 16,83	+ 19,53	+ 5,62
„ Aethyl	+ 13,44	+ 17,47	— 2,06
„ N-Propyl	+ 11,68	+ 16,82	— 0,65
„ N-Butyl	+ 10,60	+ 16,75	— 0,07

Guye u. Chavanne [C. r. **116**, 1454 (1893)].

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
4. Glycerinsaures Methyl	— 4,80	— 5,76	
„ Aethyl	— 9,18	— 12,30	+ 6,54
„ N-Propyl	— 12,94	— 19,15	+ 6,85
„ N-Butyl	— 13,19	— 21,37	+ 2,22
„ Heptyl	— 11,30	— 23,05	
„ Octyl	— 10,22	— 22,28	— 0,77

Frankland und Mac Gregor [Journ. chem. Soc. **63**, 1415 (1893)].

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
5. Diacetylglycerinsaures Methyl . .	— 12,04	— 24,56	
„ Aethyl . .	— 16,31	— 35,56	+ 11,00
„ N-Propyl .	— 19,47	— 45,17	+ 9,61

Frankland und Mac Gregor [Journ. chem. Soc. 63, 1430, (1893)].

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
6. Dibenzoylglycerinsaures Methyl .	+ 26,89	+ 88,20	
„ Aethyl . .	+ 26,58	+ 90,90	+ 2,70
„ N-Propyl .	+ 21,00	+ 74,76	— 16,14

Frankland und Mac Gregor [Journ. chem. Soc. 69, 104 (1896)].

	$[\alpha]_D$ I.	$[\alpha]_D$ II.	$[\alpha]_D$ III.
7. Aepfelsaures Methyl	— 6,85	— 6,88	— 7,34
„ Aethyl	— 10,18	— 10,65	— 12,42
„ N-Propyl	— 11,62	— 11,60	— 13,70
„ N-Butyl	—	— 10,72	— 12,20
„ Amyl	— 9,92	—	—
„ Capryl	— 6,92	—	—

	$[M]_D$	Diff.	$[M]_D$	Diff.	$[M]_D$	Diff.
Aepfels. Methyl .	— 11,10		— 11,15		— 11,89	
„ Aethyl .	— 19,35	+ 8,25	— 20,23	+ 9,08	— 23,56	+ 11,67
„ N-Propyl	— 25,32	+ 5,97	— 25,29	+ 5,06	— 29,87	+ 6,31
„ N-Butyl .	—		— 26,38	+ 1,09	— 30,01	+ 0,14
„ Amyl . .	— 27,19		—		—	
„ Capryl .	— 24,77	— 2,42	—		—	

I. Durch Esterificirung aus Säure und Alkoholen mittelst Schwefelsäure dargestellt. Walden [Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 245 (1895)].

II. Darstellung wie bei I. Anschütz u. Reitter (Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 493 (1895)].

III. Durch Einwirkung der Alkyljodide auf Silbermalat dargestellt. Purdie u. Williamson [Journ. chem. Soc. 69, 818 (1896)].

8. Diacetyläpfelsaures	$[\alpha]_D$ I.	$[\alpha]_D$ II.	$[M]_D$ I.	Diff.	$[M]_D$ II.	Diff.
Methyl	— 22,92	— 22,86	— 46,76		— 46,64	
Aethyl	— 22,52	— 22,60	— 52,25	+ 5,49	— 52,43	+ 5,79
N-Propyl	— 22,85	— 22,68	— 59,40	+ 7,15	— 58,96	+ 6,33
N-Butyl	— 21,88	— 19,93	— 63,01	+ 3,61	— 57,38	— 1,58

I. Walden [Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 245 (1895)].

II. Anschütz u. Reitter [Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 493 (1895)].

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
9. *d*-Weinsaures Methyl	+ 2,14	+ 3,8	
„ Aethyl	+ 7,66	+ 15,7	+ 11,9
„ N-Propyl	+ 12,44	+ 29,0	+ 13,3

M. A. Pictet [Arch. phys. nat. (3) 7, 82 (1882)].

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
10. Chlorbernsteinsaures Methyl	+ 41,42	+ 74,8	
„ Aethyl	+ 27,50	+ 57,3	— 17,5
„ N-Propyl . . .	+ 25,63	+ 60,6	+ 3,3
„ N-Butyl	+ 21,57	+ 57,1	— 3,5
„ Amyl	+ 21,56	+ 63,1	(2 act. Rad.)

Walden (Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 245).

		$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
11.	Santonsäure	— 70,31	— 185,6	
	Santonsaures Methyl	— 52,33	— 145,5	— 40,1
	„ Aethyl	— 45,35	— 132,4	— 13,1
	„ N-Propyl	— 39,34	— 120,4	— 12,0
	Parasantonsäure	— 89,51	— 260,1	
	Parasantonsaures Methyl	— 108,91	— 302,8	+ 42,7
	„ Aethyl	— 99,98	— 291,9	— 10,9
	„ N-Propyl	— 91,27	— 279,3	— 12,6

Abgeleitet aus Lösungen in Chloroform.

Carnelutti u. Nasini [B. 13, 2208 (1880)].

		$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
12.	Fenchylamin (flüssig)	— 24,89	— 38,0	
	Formylfenchylamin ($p = 3,9$)	— 36,56	— 66,0	
	Acetyl „ ($p = 4,6$)	— 46,62	— 90,7	+ 24,7
	Propionyl „ ($p = 5,0$)	— 53,16	— 110,9	+ 20,2
	Butyryl „ ($p = 1,8$)	— 53,11	— 118,2	+ 7,3

Bestimmt aus Lösungen in Chloroform.

Binz [Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 731 (1893)].

Aus der Vergleichung der Molecularrotationen $[M]$ vorstehender Körper ergeben sich folgende Verhältnisse:

Bei den homologen Estern nehmen die Werthe $[M]$ mit steigendem Moleculargewicht theils zu, theils ab:

Zunahme tritt auf bei den Amylestern der Fettsäuren (Nr. 1), Menthylestern der Fettsäuren (Nr. 2), Alkylestern der Glycerinsäure und Diacetylglycerinsäure (Nr. 4 und 5), Alkylestern der Aepfelsäure und Diacetyläpfelsäure (Nr. 7 und 8) und den acidirten Fenchylaminen (Nr. 12). — Im Allgemeinen zeigt sich die Erscheinung, dass die Erhöhung der Molecularrotation zwischen dem ersten und zweiten Gliede stets am grössten ist und dann successiv abnimmt. Die Differenzen für CH_2 sind bei den höheren Gliedern sehr klein und sogar häufig negativ (Nr. 1, 2, 4, 8). In Folge dessen hält Tchúgaeff[1]) es für wahrscheinlich, dass bei jeder Reihe die Moleculardrehung von einem bestimmten Gliede an constant wird oder wenigstens nur ganz geringe Schwankungen erleidet. Bei den Amylestern sowie Menthylestern der Fettsäuren (Nr. 1 und 2) findet sich an einer Stelle ein Maximalwerth.

Abnahme der Werthe $[M]$ mit steigendem Moleculargewicht der Glieder tritt auf bei den Estern der Valeriansäure (Nr. 3), Santonsäure und Parasantonsäure (Nr. 11), in den letzteren Fällen in starkem Grade.

Unregelmässig ist der Verlauf bei den Estern der Dibenzoylglycerinsäure (Nr. 6) und Chlorbernsteinsäure (Nr. 10).

Die grösste Aenderung der Molecularrotation tritt auf beim Uebergang eines activen Alkohols oder einer activen Säure in den ersten Ester der Reihe (Nr. 2, 3 und 11).

25. Einfluss der Bindung der Kohlenstoffatome. Die hierüber vorliegenden Erfahrungen sind folgende:

[1]) Tchúgaeff, Ber. d. chem. Ges. 31, 360.

a) Uebergang von einfacher zu doppelter Bindung durch Austritt von 2 At. H.

Die in diesem Falle auftretende Rotationsänderung ist von Walden[1]) bei einer Reihe von flüssigen Estern des activen Amyls



$$CH(CH_3)(C_2H_5)—CH_2—$$

untersucht worden, zu deren Darstellung linksdrehender Amylalkohol gedient hatte.

	$C_5H_{11} = A$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
N-Buttersaures Amyl	$CH_3—CH_2—CH_2—CO_2A$	+ 2,81	+ 4,43	2,19
Crotonsaures Amyl	$CH_3—CH{=}CH—CO_2A$	+ 4,24	+ 6,62	
Isobuttersaures Amyl	$CH_3—CH—CO_2A$ $\vert$ CH_3	+ 3,10	+ 4,90	0,57
Methacrylsaures Amyl	$CH_2{=}C—CO_2A$ $\vert$ CH_3	+ 3,51	+ 5,47	
Bernsteinsaures Diamyl	$CH_2—CO_2A$ $\vert$ $CH_2—CO_2A$	+ 3,76	+ 9,71	5,46
Fumarsaures Diamyl	$CH—CO_2A$ $\Vert$ $CH—CO_2A$	+ 5,93	+ 15,17	
Chlorbernsteinsaures Diamyl	$CH_2—CO_2A$ $\vert$ $CHCl—CO_2A$	+ 3,75	+ 10,98	5,80
Chlorfumarsaur. Diamyl	$CH—CO_2A$ $\Vert$ $CCl—CO_2A$	+ 5,78	+ 16,78	
Methylbernsteinsaures Diamyl	$CH_2—CO_2A$ $\vert$ $CH.CH_3—CO_2H$	+ 3,76	+ 9,99	6,02
Mesaconsaures Diamyl	$CH—CO_2A$ $\Vert$ $C.CH_3—CO_2H$	+ 5,93	+ 16,01	
Tricarballylsaures Triamyl	$CH_2—CO_2A$ $\vert$ $CH—CO_2A$ $\vert$ $CH_2—CO_2A$	+ 4,01	+ 15,48	8,18
Aconitsaures Triamyl	$CH—CO_2A$ $\Vert$ $C—CO_2A$ $\vert$ CH_2CO_2A	+ 6,16	+ 23,66	
Hydrozimmts. Amyl	$C_6H_5—CH_2—CH_2—CO_2A$	+ 2,26	+ 4,98	11,38
Zimmtsaures Amyl	$C_6H_5—CH{=}CH—CO_2A$	+ 7,51	+ 16,36	

Bei allen diesen Körpern zeigt sich, dass der Uebergang einer einfachen Kohlenstoffbindung in die doppelte eine Erhöhung des Drehvermögens zur Folge hat.

---

[1]) Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 569 (1896).

b) Uebergang von doppelter zu dreifacher Kohlenstoffbindung.

Für diesen Fall liegt bis jetzt nur folgendes, ebenfalls von Walden[1]) gegebenes Beispiel vor:

		$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
Zimmtsaures Amyl	$C_6H_5—CH=CH—CO_2A$	+ 7,51	+ 16,36	
Phenylpropiols. Amyl	$C_6H_5—C\equiv C—CO_2A$	+ 5,58	+ 12,05	4,31

Hier tritt somit eine Abnahme der Activität ein.

c) Uebergang von der kettenförmigen Kohlenstoffbindung zur ringförmigen.

Wie van't Hoff[2]) zuerst hervorgehoben hat, übt die Ringbindung einen erheblichen Einfluss auf die Grösse der Drehung aus, und sie kann auch das Zeichen derselben ändern.

Genaue Zahlenangaben sind hier erschwert, da die meisten Körper, welche in Betracht gezogen werden können, fest sind und ihre specifische Drehung mit dem Lösungsmittel und der Concentration schwankt. Die auftretenden Verhältnisse lassen sich zunächst aus folgenden Vergleichungen einiger Dicarbonsäuren mit ihren ringförmigen Anhydriden ersetzen:

Diacetylweinsäure	Wasser	$c = 17,95$	$[\alpha]_D = -$ 23,0
	„	$c = 3,76$	„ $= -$ 19,3
	Aethylalkohol .	$c = 7,37$	„ $= -$ 23,6
	„ .	$c = 3,27$	„ $= -$ 21,5
Diacetylweinsäure-Anhydrid	Aceton	$c = 11,66$	„ $= +$ 59,7
	„	$c = 4,40$	„ $= +$ 62,0
	Benzol	$c = 2,09$	„ $= +$ 58,7
	„	$c = 1,05$	„ $= +$ 63,1
Dibenzoylweinsäure (wasserfrei)	Aethylalkohol .	$c = 4,76$	„ $= -$ 117,7
	Methylalkohol .	$c = 4,63$	„ $= -$ 122,1
Dibenzoylweinsäure-Anhydrid	Aceton	$c = 4,64$	„ $= +$ 142,9

M. A. Pictet (Jahresb. 1882, S. 856).

In diesen beiden Fällen ist die Drehung des Anhydrids grösser als diejenige der Säure, und zugleich in der Richtung entgegengesetzt.

Ein anderes Verhalten tritt dagegen bei folgenden Körpern auf:

Chlorbernsteinsäure[2])	Essigäther . . .	$c = 10$	$[\alpha]_D = +$ 52,7
	„ . . .	$c = 6,66$	„ $= +$ 52,9
Chlorbernsteinsäure-Anhydrid	„ . . .	$c = 10$	„ $= +$ 30,9
	„ . . .	$c = 5$	„ $= +$ 33,6

Walden [Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 245 (1895)].

Hier ist die Drehung des Anhydrids kleiner als die der Säure und von der nämlichen Richtung[3]).

---

[1]) Walden, a. a. O. — [2]) van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., 1894, S. 109. — [3]) Die in Wasser gelöste Chlorbernsteinsäure besitzt eine weit kleinere Drehung als die in Essigäther gelöste. Walden [Ber. d. chem. Ges. **26**, 215 (1893)] giebt folgende Zahlen:

Chlorbernsteinsäure	Wasser	$c = 16$	$[\alpha]_D = +$ 20,6
	„	$c = 6,4$	„ $= +$ 20,8
	„	$c = 3,2$	„ $= +$ 21,3

Vergleicht man die lactonbildenden Säuren der Zuckergruppe mit ihren Lactonen, so zeigt sich bei den letzteren stets eine bedeutend stärkere Activität. Da das wahre Drehvermögen der Säuren sich wegen der auftretenden Multirotation nicht sicher bestimmen lässt, so haben Alberda van Ekenstein, Jorissen und Reicher[1]) die neutralen Alkalisalze untersucht, bei welchen keine Rotationsänderung eintritt und man die Drehung der activen Säure-Ions erhält. Die Lactone wurden möglichst schnell nach dem Auflösen geprüft, um den Einfluss der Multirotation zu vermeiden. Bei den Versuchen betrugen die Concentrationen in 100 ccm an Säure-Ionen 2 bis 6,5 g, an Lactonen 4 bis 10 g. Unter Zuziehung einiger weiterer Angaben von Fischer, Tollens u. A. geben die genannten Beobachter folgende Tabelle[2]):

	$[M]_D$		Drehungs-änderung
	Säure-Ion	Lacton	
Ribonsäure	+ 2°	— 30°	32°
d-Gluconsäure	+16	+116	100
l-Mannonsäure	+20	— 97	117
d-Gulonsäure	—27	+ 99	126
l-Gulonsäure	+27	— 99	126
Saccharinsäure	—11	+152	163
Isosaccharinsäure	—11	+102	113
d-Zuckersäure	+26	+ 77	51
Mannozuckersäure	+ 2	+354[3])	352
α-Rhamnohexonsäure	+13	+163	150
α-Glucoheptonsäure	+16	—112	128

Das Drehvermögen der ringförmig constituirten Lactone erweist sich somit sehr viel stärker, als dasjenige der Säure-Ionen, und oft in der Richtung entgegengesetzt. Die Drehungsänderung beträgt meist 100 bis 150°. Bestimmte Zahlenregelmässigkeiten lassen sich nicht erkennen.

Bei carbocyklischen und heterocyklischen Verbindungen erscheinen meist sehr hohe Drehwerthe, besonders wenn dieselben mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, wie dies bei den Körpern der Santoningruppe und den Alkaloiden der Fall ist, z. B.:

Limonen-*α*-nitrosochlorid	in Chloroform	± 314°	$[\alpha]_D$
„ -*β*-	„ „	± 241	„
Natriumnitrocampher	„ Wasser	+ 233	„
Metasantonid	„ Chloroform	— 224	„
Santonid	„ „	+ 745	„
Parasantonid	„ „	+ 897	„
Conchinin	„ Alkohol	+ 255	„
Thebaïn	„ „	— 219	„
Cupreïnsulfat	„ Wasser	— 290	„

Andererseits treten bei ringförmigen Körpern aber auch niedrige Drehungen auf, wie z. B.:

[1]) Alberda van Ekenstein, Jorissen u. Reicher, Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 383 (1896). — [2]) Die hier aufgenommene Tabelle enthält die Mittelwerthe der in der Originalabhandlung enthaltenen Angaben. — [3]) Geltend für das Doppellacton $C_6H_6O_6$.

Tetrahydronaphtylendiaminchlorhydrat	in Wasser	— 7,5°	$[\alpha]_D$
Benzoylhydrochlorcarvoxim	„ Essigäther	+ 9,9	„
Aconitin	„ Alkohol	+ 11,0	„
Cinchonicin	„ Wasser	+ 28,7	„
Cocaïn	„ Chloroform	— 16,3	„
Coniin	flüssig	+ 18,3	„

Endlich findet man hohe Drehungen auch bei nichtcyklischen Verbindungen, z. B.:

Cystin	in Salzsäure	— 205,9°	$[\alpha]_D$
α-Phenylchloressigsäurechlorid	„ Schwefelkohlenstoff	+ 158,3	„

26. Summirung der Drehwirkungen mehrerer asymmetrischer Gruppen. Optische Superposition. Schon van't Hoff[1]) hatte bei Aufstellung der Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoff die Annahme gemacht, dass in Verbindungen, welche mehrere asymmetrische Gruppen enthalten, der optische Effect jeder einzelnen durch die andere nicht geändert wird und die Drehwirkungen derselben sich daher addiren oder subtrahiren, je nachdem sie ihrem Zeichen nach gleich oder entgegengesetzt sind.

Die Richtigkeit dieser Voraussetzung, welche allen Betrachtungen über die optischen Isomeren zu Grunde liegt, ist in neuerer Zeit durch Guye sowie Walden auf experimentellem Wege bewiesen worden. Dieselben stellten isomere flüssige Amylester theils aus activen, theils inactiven Materialien in folgenden drei Combinationen dar:

I. aus activer Säure und inactivem Alkohol
II. „ inactiver „ „ activem „
III. „ activer „ „ „ „

Der Ester III enthält dann die asymmetrischen Gruppen I und II vereinigt und es muss die Summe der specifischen Drehungen der Ester I und II gleich der specifischen Drehung des Esters III sein.

Wie die folgenden Beobachtungen zeigen, tritt dieses Verhalten thatsächlich ein. Bei der Darstellung der Ester aus inactiver Säure oder inactivem Amylalkohol wurden die Racemformen dieser Körper benutzt.

Milchsäure-Amylester:

I.	*l*-milchsaures *i*-Amyl	$[\alpha]_D$ =	— 6,38°
II.	*i*- „ *l*- „	„ =	+ 2,64
III.	*l*- „ *l*- „	„ =	— 3,93
		I + II =	— 3,74

Walden [Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 721 (1895)].

Valeriansäure-Amylester:

I.	*d*-valeriansaures *i*-Amyl	α_D für l = 0,5 dm	+ 4,40°
II.	*i*- „ *l*- „	„ „ l = 0,5 „	+ 1,22
III.	*d*- „ *l*- „	„ „ l = 0,5 „	+ 5,32
		I + II =	+ 5,62

Guye u. Gautier [C. r. 119, 953 (1894)].

---

[1]) van't Hoff, Bull. soc. chim. [2] 23, 298 (1875). Lagerung der Atome im Raume, 1. Aufl., 1877, S. 37; 2. Aufl., S. 120.

α-Oxybuttersäure-Amylester:

I.	*l*-oxybuttersaures *i*-Amyl	$[\alpha]_D = -\ 8{,}5^0$
II.	*i*- „ *l*- „	„ $= +\ 1{,}5$
III.	*l*- „ *l*- „	„ $= -\ 7{,}3$
		I + II $= -\ 7{,}0$

Guye u. Jordan [C. r. **120**, 632 (1895)].

Amylessigsäure-Amylester:

I.	*d*-amylessigsaures *i*-Amyl	$[\alpha]_D = +\ 4{,}36^0$
II.	*i*- „ *l*- „	„ $= +\ 1{,}54$
III.	*d*- „ *l*- „	„ $= +\ 5{,}64$
		I + II $= +\ 5{,}90$

Guye [C. r. **121**, 827 (1895)].

Phenylchloressigsäure-Amylester:

I.	*d*-phenylchloressigsaures *i*-Amyl	$[\alpha]_D = +23{,}31^0$
II.	*i*- „ *l*- „	„ $= +\ 3{,}23$
III.	*d*- „ *l*- „	„ $= +26{,}79$
		I + II $= +26{,}54$

Walden [Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 722 (1895)].

Mandelsäure-Amylester:

I.	*l*-mandelsaures *i*-Amyl	$[\alpha]_D = -96{,}46^0$
II.	*i*- „ *l*- „	„ $= +\ 2{,}76$
III.	*l*- „ *l*- „	„ $= -94{,}02$
		I + II $= -93{,}70$

Walden [Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 721 (1895)].

Chlorbernsteinsäure-Diamylester:

I.	*d*-chlorbernsteinsaures *i*-Amyl	$[\alpha]_D = +21{,}56^0$
II.	*i*- „ *l*- „	„ $= +\ 3{,}75$
III.	*d*- „ *l*- „	„ $= +25{,}15$
		I + II $= +25{,}31$

Walden [Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 723 (1895)].

Amylmalonsäure-Diamylester:

I.	*d*-amylmalonsaures *i*-Amyl	$[\alpha]_D = +\ 6{,}10^0$
II.	*i*- „ *l*- „	„ $= +\ 3{,}48$
III.	*d*- „ *l*- „	„ $= +\ 9{,}65$
		I + II $= +\ 9{,}58$

Guye [C. r. **121**, 827 (1895)].

Aepfelsäure-Diamylester:

I.	*l*-äpfelsaures *i*-Amyl	$[\alpha]_D = -\ 9{,}92^0$
II.	*i*- „ *l*- „	„ $= +\ 3{,}50$
III.	*l*- „ *l*- „	„ $= -\ 6{,}88$
		I + II $= -\ 6{,}42$

Walden [Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 722 (1895)].

Weinsäure-Diamylester:

		a.	b.
I.	*d*-weinsaures *i*-Amyl	$[\alpha]_D = +14{,}10^0$	$+14{,}67^0$
II.	*i*- „ *l*- „	„ $= +\ 3{,}37$	$+\ 3{,}38$
III.	*d*- „ *l*- „	„ $= +17{,}73$	$+18{,}61$
		I + II $= +17{,}47$	$+18{,}05$

a. Walden [Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 723 (1895)].
b. Guye [C. r. **122**, 932 (1896)].

Divalerylweinsäure-Diamylester (6 asymm. Kohlenstoffatome):

	Weinsäure	Valeryl	Amyl	
I.	*i*	*i*	*l*	$[\alpha]_D = + 2{,}44^0$
II.	*i*	*d*	*i*	„ $= + 3{,}48$
III.	*d*	*i*	*i*	„ $= + 6{,}42$
IV.	*d*	*d*	*l*	„ $= + 11{,}32$
				I + II + III $= + 12{,}34$

Guye u. Goudet [C. r. **122**, 932 (1896)].

Endlich lässt sich die optische Superposition z. B. bei der Vergleichung folgender Körper erkennen, wenn der verschiedenen Zusammensetzung wegen die molecularen Drehungen $[M]$ in Betracht gezogen werden:

I.	Essigsaures Amyl	$[M]_D = + 3{,}25^0$
II.	Amylessigsäure	„ $= + 11{,}08$
III.	Amylessigsaures Amyl	„ $= + 14{,}02$
		I + II $= + 14{,}33$

Walden [Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 638 (1894)].

Die grossen Verschiedenheiten, welche in der specifischen Drehung isomerer Zucker, z. B. der Hexosen oder ferner der Hexonsäuren auftreten, beruhen, wie schon van't Hoff[1]) angedeutet hat, offenbar auf der Summirung des Effectes der vier darin enthaltenen asymmetrischen Atomcomplexe, deren Drehvermögen ungleich stark und von entgegengesetzter Richtung ist.

27. **Abhängigkeit des Drehwerthes eines activen Atomcomplexes von den Massen der vier an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Radicale. — Guye'sche Hypothese.** Ein Versuch, die Grösse und den Sinn der Drehung aus der Beschaffenheit der activen Molecüle abzuleiten, ist 1890 gleichzeitig von Ph. A. Guye[2]) sowie Crum Brown[3]) gemacht worden, und zwar unter Zugrundelegung der Tetraëdergestalt des asymmetrischen Complexes und den relativen Massen der vier Constituenten. Das Problem, welches besonders von Guye[4]) eingehend behandelt und in mathematische Form gebracht wurde, war geeignet, grosses Interesse zu erregen, und es hat dasselbe Veranlassung zu zahlreichen Versuchen gegeben.

Die von Guye[5]) 1893 in verallgemeinerter Form aufgestellte Hypothese ist folgende:

Für die Grösse und das Zeichen des Drehvermögens eines activen Molecüls ist maassgebend das sogenannte Asymmetrieproduct P, welches, allgemein definirt: „gleich ist dem Producte der sechs vom Schwerpunkte eines tetraëdrischen Schemas auf die sechs ursprünglichen Symmetrieebenen des regulären Tetraëders gehenden Senkrechten". Je nach

---

[1]) Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., S. 120. — [2]) Guye, Erste Abh., C. r. **110**, 714 (1890). — [3]) Crum Brown, Proc. R. Soc. Edinb. **17**, 181 (1890). — [4]) Guye, C. r. **111**, 745 (1891); **114**, 473 (1892); **116**, 1133, 1378, 1451, 1454 (1893); **119**, 906 (1894); **120**, 157, 452, 632, 1274 (1895). Thèse. Paris 1891. Conférences de la Soc. chim., Paris 1891, p. 149. Arch. sc. phys. nat. [3] **26**, 97, 201, 333 (1891). Ann. chim. phys. [6] **25**, 145 (1892). Bull. soc. chim. [3] **9**, 403 (1893). — [5]) Ders., C. r. **116**, 1378, 1451.

der Orientirung der vier mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen bestimmt sich P auf verschiedene Weise.

1. Ist das Tetraëder regulär und befinden sich die Radicale genau an den Ecken desselben, so hängt das Asymmetrieproduct allein ab von den Massen a, b, c, d der vier Gruppen, d. h. den chemischen Formelgewichten derselben. In diesem Falle leitet sich für P der Ausdruck[1]):

$$(I) \qquad P = \frac{(a-b)\,(a-c)\,(a-d)\,(b-c)\,(b-d)\,(c-d)}{(a+b+c+d)^6}\,(l\,.\,sin\,\alpha)^6$$

ab, wobei der constante Factor $(l\,.\,sin\,\alpha)^6$ wegfallen kann[2]).

2. Die Massen a, b, c, d sind in verschiedenen Distanzen l, m, n, p vom Mittelpunkte des ursprünglichen Tetraëders gelagert, aber immer in der Richtung der Geraden, welche vom Centrum der Figur nach den vier Ecken des regulären Tetraëders gehen.

3. Die Massen a, b, c, d befinden sich in verschiedenen Entfernungen l, m, n, p vom Centrum des ursprünglichen Tetraëders, und ferner sollen sie in Folge gegenseitiger Wirkung auf einander seitlich verschoben sein, so dass die Geraden l, m, n, p mit jeder der sechs ursprünglichen Symmetrieebenen verschiedene Winkel ($\alpha_1 \ldots . \alpha_6$ für l; $\beta_1 \ldots . \beta_6$ für m; $\gamma_1 \ldots . \gamma_6$ für n; $\delta_1 \ldots . \delta_6$ für p) bilden.

Die für den Fall 2 und den ganz allgemeinen Fall 3 sich ableitenden complicirten Ausdrücke[3]) für P sind jedoch der Rechnung nicht zugänglich, da sie unbestimmbare Grössen ($l, m, n, p, \alpha \ldots \beta \ldots \gamma \ldots \delta \ldots$) enthalten. Man ist daher auf Formel I beschränkt, unter der Annahme, dass die in den Fällen 2 und 3 wirkenden Einflüsse zu gering seien, um wesentliche Störungen zu veranlassen.

Die obige Gleichung genügt den Anforderungen, dass:

a) das Product P Null werden muss, wenn zwei oder mehrere der Grössen a, b, c, d gleich sind, d. h. die Asymmetrie des Molecüls aufgehoben ist;

b) das Product gleich gross bleiben, aber das entgegengesetzte Vorzeichen annehmen muss, wenn zwei der Werthe a, b, c, d mit einander vertauscht werden. Eine solche Umwechselung entspricht dem Uebergange der rechtsdrehenden Form eines Körpers in die isomere linksdrehende.

Den bei Variation der Gewichte a, b, c, d vor sich gehenden Aenderungen des Productes P müssen nun die Aenderungen des Drehvermögens parallel laufen. Nimmt man die Grössenordnung der Gruppengewichte zu

$$a > b > c > d$$

an, so sind, wenn a allmählich durch immer kleinere Werthe ersetzt wird und der ursprüngliche Körper z. B. rechtsdrehend ist, folgende Verhältnisse zu erwarten:

1. So lange noch $a > b$ ist, muss je nach den Zahlenverhältnissen entweder fortlaufende Verminderung der Rechtsdrehung oder erst Zu-

---

[1]) Bezüglich der Ableitung der Formel muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden. — [2]) In demselben bedeutet l die Distanz der vier Massen vom Centrum des Tetraëders und α den Winkel $54^0\,44'$. — [3]) Siehe die Originalabhandlung.

nahme und nach Ueberschreitung eines Maximalpunktes Abnahme derselben stattfinden.

2. $a = b$. Eintreten von Inactivität.

3. $a < b$. Uebergang in steigende Linksdrehung bis zu einem Maximum, sodann Abnahme.

4. $a = c$. Zweiter Inactivitätsfall.

5. $a < c$. Auftreten von Rechtsdrehung, welche bis zu einem Maximum steigt und hierauf sich vermindert.

6. $a = d$. Dritter Inactivitätsfall.

7. $a < d$. Zunehmende Linksdrehung.

Bei der Prüfung dieser Voraussagungen schienen sich dieselben anfangs zu bestätigen. So konnte z. B. bei einigen homologen Reihen das vollständige oder wenigstens nahe Zusammentreffen eines Maximalpunktes der Drehung mit einem Maximalpunkte des Asymmetrieproductes nachgewiesen werden, wie dies der Fall war bei folgender von Guye und Chavanne[1]) gegebenen Tabelle, welche sich auf Beobachtungen von Frankland und Mac Gregor[2]) über Drehung von l-Glycerinsäureestern stützt. Die in Parallele gestellten Asymmetrieproducte P wurden, um bequeme Zahlen zu erhalten, mit 10^6 multiplicirt.

Glycerinsaures	a *C(COOR)	b (CH_2OH)	c (OH)	d (H)	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$P.10^6$
N-Butyl	101	31	17	1	— 11,02[3])	— 17,9	347
N-Propyl	87	„	„	„	— 12,94	**— 19,2**	**358**
Aethyl	73	„	„	„	— 9,18	— 12,3	345
Methyl	59	„	„	„	— 4,80	— 5,8	289

Eine nahe, nur um ein Glied verschobene Coincidenz der Maximalpunkte zeigte sich bei folgenden von Guye und Chavanne[4]) untersuchten Valeriansäureestern:

Valeriansaures	a *C(COOR)	b (C_2H_5)	c (CH_3)	d (H)	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$P.10^6$
N-Butyl	101	29	15	1	+ 10,60	+ 16,75	351
N-Propyl	87	„	„	„	+ 11,68	+ 16,82	364
Aethyl	73	„	„	„	+ 13,44	+ 17,47	**374**
Methyl	49	„	„	„	+ 16,83	**+ 19,53**	332
Valeriansäure . .	45	„	„	„	+ 13,64	+ 13,91	218

Ebenso bei den Amylestern der Fettsäuren[5]), wenn deren specifische Drehung mit dem Asymmetrieproduct verglichen wurde:

N-Laurinsaures Amyl . . . . $[\alpha]_D = + 1,56$ $P.10^6 = 144$
N-Nonylsaures „ . . . . „ $= + 1,95$ „ $= 204$

---

[1]) Guye u. Chavanne, C. r. **116**, 1454. — [2]) Frankland u. Mac Gregor, Journ. chem. Soc. **63**, 524 (1893). — [3]) Dies. gaben indess später (Journ. chem. Soc. **63**, 1417) für das N-Butylglycerat den corrigirten Werth $[\alpha]_D = -13,19$, $[M]_D = -21,4$ an, wodurch dieses Beispiel für die Bestätigung der Hypothese unbrauchbar wurde. — [4]) Guye u. Chavanne, C. r. **116**, 1454. — [5]) Dies., C. r. **119**, 906. Nimmt man die Zahlen für die molecularen Drehungen, so zeigen diese ein Maximum beim caprylsauren Amyl, also weit abliegend vom Maximum des Asymmetrieproductes.

N-Caprylsaures Amyl	$[\alpha]_D = +2{,}10$	$P.10^6 = 229$
N-Heptylsaures „	„ $= +2{,}21$	„ $= 258$
N-Capronsaures „	„ $= +2{,}40$	„ $= 289$
N-Valeriansaures „	„ $= +2{,}52$	„ $= 321$
N-Buttersaures „	„ $= +2{,}69$	„ $= 351$
Propionsaures „	„ $= +2{,}77$	„ $= 373$
Essigsaures „	„ $= +2{,}53$	„ $= 374$
Ameisensaures „	„ $= +2{,}01$	„ $= 332$

Vielfache weitere Prüfungen dieser Verhältnisse, an welchen sich ausser Guye[1]) noch eine grosse Reihe von Beobachtern, besonders eingehend aber Walden[2]) betheiligten, führten allmählich zur Kenntniss zahlreicher Thatsachen, welche sich mit den Forderungen der Hypothese durchaus nicht vereinigen lassen. So traten namentlich folgende principielle Widersprüche hervor:

1. Verbindungen, in welchen zwei der Gruppen a, b, c, d gleiches Gewicht haben und die demnach inactiv sein sollten, besitzen häufig starkes Drehungsvermögen. Walden[3]) giebt hierfür zahlreiche Fälle an, z. B.:

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Acetyläpfelsaures Dimethyl		
${}^*C(\overset{a}{\underset{73}{CH_2.COOCH_3}})(\overset{b}{\underset{59}{CO.OCH_3}})(\overset{c}{\underset{59}{O.C_2H_3O}})(\overset{d}{\underset{1}{H}})$	— 22,9	— 46,8
Acetylmandelsaures Methyl		
${}^*C(\underset{77}{C_6H_5})(\underset{59}{CO.OCH_3})(\underset{59}{O.C_2H_3O})(\underset{1}{H})$	— 146,4	— 304,5
Propionylmandelsaures Aethyl		
${}^*C(\underset{77}{C_6H_5})(\underset{73}{CO.OC_2H_5})(\underset{73}{O.C_3H_5O})(\underset{1}{H})$	— 113,7	— 268,3
Propionyläpfelsaures Dimethyl		
${}^*C(\underset{73}{CH_2.CO.OCH_3})(\underset{59}{CO.OCH_3})(\underset{73}{O.C_3H_5O})(\underset{1}{H})$	— 22,9	— 50,0
Isovaleryläpfelsaures Dipropyl		
${}^*C(\underset{101}{CH_2.CO.OC_3H_7})(\underset{87}{CO.OC_3H_7})(\underset{101}{O.C_5H_9O})(\underset{1}{H})$	— 21,7	— 65,5

2. Eine Aenderung der Reihenfolge (Umtauschung) zweier Gruppengewichte, welche nach der Theorie Wechsel der Rotationsrichtung zur Folge haben sollte, bringt vielfach diese Wirkung nicht hervor. — So hat man z. B. nach Walden[4]):

---

[1]) Guye hatte ausser der specifischen und molecularen Rotation noch ein anderes Maass des Drehvermögens eingeführt, nämlich die Grösse:

$$[\delta] = \frac{\alpha}{l}\sqrt[3]{\frac{M}{d}},$$

worin α der beobachtete Drehungswinkel, l die Länge der Schicht, M das Moleculargewicht und d die Dichte der Substanz bedeuten. Gegen die Zulässigkeit dieser Formel sprach sich Aignan (C. r. **120**, 723) aus. — [2]) Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 638; **17**, 245, 705. — [3]) Ders., ebend. **17**, 245, 712 (1895). — [4]) Ders., ebend. **17**, 705. Die Verbindungen waren mit l-Mandelsäure dargestellt worden, und hatten daher die umgekehrte Drehrichtung, wie die in der Tabelle angegebene. Dasselbe gilt für die Aepfelsäureester.

Substanz	Reihenfolge der Gruppengewichte	Drehrichtung der Substanz	Vorzeichen d. Asymmetrieproductes
Mandelsäure *C (C_5H_5) (CO . OH) (OH) (H) 77 45 17 1	***abcd***	+	+
Mandelsaures Amyl *C(C_6H_5) (CO . OC_5H_{11}) (OH) (H) 77 115 17 1	***bacd***	+	—
Acetylmandelsäure *C(C_6H_5) (CO . OH) (O . C_2H_3O) (H) 77 45 59 1	***acbd***	+	—
Acetyläpfelsaures Dipropyl *C(CH_2 . CO . OC_3H_7) (CO . OC_3H_7) (O . C_2H_3O) (H) 101 87 59 1	***abcd***	+	+
Chloracetyläpfelsaures Dipropyl *C(CH_2 . CO . OC_3H_7) (CO . OC_3H_7) (O . C_2H_2ClO) (H) 101 87 93,5 1	***acbd***	+	—

Andererseits kann bei Vertauschung zweier Gruppengewichte Umkehrung der Rotationsrichtung eintreten, während das Asymmetrieproduct sein Vorzeichen nicht ändert; z. B.:

Substanz	Reihenfolge der Gruppengewichte	Drehrichtung der Substanz	Vorzeichen d. Asymmetrieproductes
Mandelsäure *C(C_6H_5) (CO . OH) (OH) (H) 77 45 17 1	***abcd***	+	+
Phenylbromessigsäure *C(C_6H_5) (CO . OH) (Br) (H) 77 45 80 1	***cabd***	—	+
Phenylbromessigsäurebromid *C(C_6H_5) (CO . Br) (Br) (H) 77 108 80 1	***bcad***	—	+
Aepfelsaures Dimethyl *C(CH_2 . CO . OCH_3) (COOCH_3) (OH) (H) 73 59 17 1	***abcd***	+	+
Brombernsteinsaures Dimethyl *C(CH_2 . CO . OCH_3) (CO . OCH_3) (Br) (H) 73 59 80 1	***cabd***	—	+

3. Bei homologen Reihen gehen die Aenderungen des Drehvermögens und des Asymmetrieproductes in den meisten Fällen

nicht parallel, sondern sind den mannigfachsten Abweichungen ausgesetzt.

Aus allen diesen Verhältnissen hat sich ergeben, dass die Grundlagen, auf welchen das Asymmetrieproduct beruht, nicht genügen. Es sind, wie schliesslich auch Guye[1]) findet, offenbar nicht die Massen der vier Gruppen allein, sondern auch ihre verschiedenen Entfernungen vom Kohlenstoffatom, die Wirkungen, welche sie auf einander ausüben, und endlich die Natur der Elemente auf die Grösse und den Sinn der Rotation von Einfluss. Wegen dieser Complicirtheit des Phänomens dürfte es auch auf anderen Wegen kaum gelingen, die numerische Relation zwischen Drehung und atomistischem Bau der Molecüle aufzudecken.

---

[1]) Guye u. Chavanne, Bull. soc. chim. [3] **15**, 195 (1895); Arch. phys. nat. [4] **1**, 54 (1896).

Neuntes Capitel.

Beziehungen zwischen der elektromagnetischen Drehung fester und flüssiger Körper und deren chemischer Zusammensetzung.

Von

Dr. O. Schönrock
in Berlin.

INHALTSÜBERSICHT.

Erster Theil.

Einleitung. Bezeichnungen und Rechnungsformeln.

Zweiter Theil.

Anorganische Verbindungen.

Dritter Theil.

Fettkörper.

Vierter Theil.

Aromatische Körper.

Erster Theil.

Einleitung. Bezeichnungen und Rechnungsformeln.

1. Geschichtliches. Eine Drehung der Schwingungsebene linear polarisirten Lichtes kann durch alle durchsichtigen Körper erzeugt werden, wenn man eine Säule derselben entweder zwischen die Pole eines Magneten bringt oder vermittelst einer Drahtspirale von einem elektrischen Strome umkreisen lässt. Diese magnetische Drehung hat Faraday[1]) zuerst im Jahre 1846 an festen und flüssigen Körpern nachgewiesen und damit zum ersten Male eine directe Beziehung zwischen Licht und magnetischen, sowie elektrischen Kräften festgestellt. Die schon von Faraday aufgestellten Gesetze, dass die Grösse der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene sowohl der Länge der durchstrahlten Schicht als auch der der Richtung des Lichtstrahles parallelen Intensitätscomponente des magnetischen oder elektrischen Feldes direct proportional ist, wurden durch die Untersuchungen von G. Wiedemann[2]) und Verdet[3]) bestätigt. Als weiteres Gesetz ergab sich nach Wiedemann, dass die Drehung bei abnehmender Wellenlänge des hindurchgehenden Lichtes stetig zunimmt, eine Beobachtung, welche Verdet dahin erweiterte, dass die Drehung bei gleicher magnetisirender Kraft angenähert dem Quadrat der Wellenlänge der jeweiligen Lichtart umgekehrt proportional ist; diese Abhängigkeit der Drehung von der Wellenlänge hatte gleich nach der Entdeckung Faraday's bereits Airy[4]) durch theoretische Betrachtungen sehr wahrscheinlich gemacht. Bei optisch activen Körpern ist nach den Versuchen E. Becquerel's[5]) die elektromagnetische Drehung gleich gross, mag sie in der gleichen oder in der entgegengesetzten Richtung stattfinden, wie die dem Körper eigenthümliche Drehung der Polarisationsebene. Weitere Untersuchungen von Verdet machten es nothwendig, zwei Arten von magnetischem Drehvermögen zu unterscheiden, ein positives, wie das des Wassers, und ein negatives, wie das der Eisensalze. Die meisten Körper besitzen ein positives magnetisches Drehvermögen, d. h. bei ihnen wird die Polarisationsebene in derselben Richtung gedreht, in welcher der galvanische Strom fliesst, durch den man sich das magnetische Feld erzeugt denken kann. Die magnetische

---

[1]) Faraday, Pogg. Ann. **68**, 105 (1846); **70**, 283 (1847). — [2]) Wiedemann, Pogg. Ann. **82**, 215 (1851). — [3]) Verdet, Compt. rend. **38** bis **61** (1854 bis 1865). — [4]) Airy, Pogg. Ann. **70**, 272 (1847). — [5]) Becquerel, Compt. rend. **22**, 952 (1846).

Drehung in Gasen und Dämpfen nachzuweisen, gelang gleichzeitig sowohl H. Becquerel[1]) als auch Kundt und Röntgen[2]). Es ergab sich, dass bei allen Gasen die Drehung im positiven Sinne erfolgt, und dass die Drehung beim Uebergange aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand viel schneller abnimmt als die Dichte.

Während die bisher besprochenen Untersuchungen sich fast ausschliesslich mit der physikalischen Seite des Problemes beschäftigt hatten, unternahm es zuerst W. H. Perkin[3]) durch sehr umfangreiche Untersuchungen, die Beziehungen zwischen der elektromagnetischen Drehung und der chemischen Zusammensetzung, sowie der Constitution organischer Verbindungen aufzusuchen. Die Hauptresultate seiner zahlreichen Arbeiten sollen in diesem Capitel einer ausführlichen Besprechung unterzogen werden.

2. Absolute Bestimmungen der Grösse der magnetischen Drehung. Da Perkin stets nur die relativen Drehungen, bezogen auf die des Wassers als Einheit, bestimmte, so mögen zunächst alle bisher mit Natriumlicht ausgeführten, absoluten Bestimmungen für Schwefelkohlenstoff und Wasser zusammengestellt werden, mit deren Hülfe man dann aus den relativen Drehungsangaben für andere Substanzen auch ihre absoluten Drehungen berechnen kann. Soll die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in absolutem Maasse gegeben werden, so hat man die Grösse derjenigen Drehung $[\omega] = [M^{-1/2} L^{-1/2} T]$ zu ermitteln, welche geradlinig polarisirtes Licht von einer bestimmten Wellenlänge erfährt, wenn es eine Schicht einer bestimmten Substanz von der Einheit der Länge (1 cm) bei bestimmter Temperatur in einem Magnetfelde von der Intensität Eins in der Richtung der Kraftlinien durchsetzt. In der Tabelle auf nebenstehender Seite sind die beobachteten Grössen ω nebst den dazu gehörigen Versuchsdaten in übersichtlicher Weise enthalten.

Leider sind die Messungen der verschiedenen Beobachter schon deswegen nicht ohne Weiteres mit einander vergleichbar, weil fast jeder der sieben Beobachter eine andere Natriumlichtquelle und Reinigungsmethode verwendet und keiner von ihnen zugleich den zugehörigen optischen Schwerpunkt des benutzten Natriumlichtes bestimmt hat. Die Drehungen ω bleiben daher selbst bei absolut fehlerlosen Beobachtungen bis auf etwa ein Procent ungewiss[4]).

Was die Veränderlichkeit der relativen Drehungen mit dem optischen Schwerpunkte des Natriumlichtes betrifft, so ist dieselbe für die meisten Körper nur eine geringe, falls bei der Bestimmung der Drehungen der Substanz und des Wassers die gleiche Natriumlichtquelle und Reinigungsmethode gebraucht wird, und um so kleiner, je mehr die elektromagnetische Rotationsdispersion der untersuchten Substanz derjenigen des Wassers gleich kommt. Die Verschiedenartigkeit der optischen Schwerpunkte des Natriumlichtes dürfte demnach die im Folgen-

---

[1]) Becquerel, Compt. rend. **80** bis **93** (1875 bis 1881). — [2]) Kundt und Röntgen, Wied. Ann. **6**, 332 (1879); **8**, 278 (1879); **10**, 257 (1880). — [3]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **41** bis **69** (1882 bis 1896). — [4]) Näheres siehe Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 2. Aufl., 1898, S. 362.

Substanz	Wellenlänge des Lichtes	Beobachter	Quelle	ω in Winkelminuten	Temperatur t^0 C.
Schwefelkohlenstoff CS_2	Natrium (Na) $589{,}3 \pm 2{,}7\,\mu\mu$	H. Becquerel	Ann. d. chim. et phys. [5] **27**, 312 (1882)	0,0463	0
"	"	Lord Rayleigh	Proc. Roy. Soc. London **37**, 146 (1884)	0,04200	18
"	"	Quincke	Wied. Ann. **24**, 606 (1885)	0,04409	21
"	"	Köpsel	Wied. Ann. **26**, 456 (1885)	0,04199	18
"	"	H. Becquerel	Ann. d. chim. et phys. [6] **6**, 145 (1885)	0,04341	0
"	"	Rodger u. Watson	Ztschr. f. phys. Chem. **19**, 323 (1896)	$0{,}04347 - 0{,}0000737\,t$ $(1^0 < t < 42^0)$	
Wasser H_2O	"	Arons	Wied. Ann. **24**, 161 (1885)	0,01295	23
"	"	Quincke	Wied. Ann. **24**, 606 (1885)	0,01394	20
"	"	Rodger u. Watson	Ztschr. f. phys. Chem. **19**, 323 (1896)	$0{,}01311 - 0{,}0_6 4\,t - 0{,}0_7 4\,t^2$ $(4^0 < t < 98^0)$	
"	"	Siertsema	Zittingsversl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, S. 131 (1896/97)	0,01303	0

den zu besprechenden Beziehungen zwischen magnetischer Drehung und chemischer Natur nur sehr wenig alteriren.

3. Moleculare Drehung chemischer Verbindungen. Bezeichnet

r_t die Drehung, welche durch irgend eine chemische Verbindung in bestimmter Schichtdicke bei der Temperatur t und einem Magnetfelde von bestimmter Intensität für Natriumlicht hervorgerufen wird;

r_t^0 die unter den gleichen Versuchsbedingungen durch Wasser erzeugte Drehung;

d_t die Dichte der chemischen Verbindung bei der Temperatur t, bezogen auf Wasser von 4^0;

d_t^0 die Dichte des Wassers bei der Temperatur t;

w das Moleculargewicht der chemischen Verbindung;

$w^0 = 18{,}006$ das Moleculargewicht des Wassers,

so definirt man als moleculare Drehung m der betreffenden chemischen Verbindung bei der Temperatur t

$$\text{(I)} \qquad m_t = \frac{r_t\, d_t^0\, w}{r_t^0\, d_t\, w^0}.$$

Was die Dimension der Grösse m im absoluten Maasssystem anbetrifft, so erkennt man, dass die moleculare Drehung eine reine Zahl ist.

Wie aus der Gleichung (I) ohne Weiteres folgt, kann die moleculare Drehung m mit der Temperatur t variiren[1]). In der Regel nimmt m mit wachsendem t ab, und zwar zumeist ziemlich beträchtlich, wie dies z. B. der von Rodger und Watson[2]) genau untersuchte Schwefelkohlenstoff erweist:

Schwefelkohlenstoff CS^2	
t	m
0^0	10,838
10	10,783
20	10,720
30	10,656
40	10,584

Dieser Veränderlichkeit von m mit der Temperatur t ist aber bisher nur wenig Beachtung geschenkt worden. So hat auch Perkin die einzelnen molecularen Drehungen für Temperaturen bestimmt, die bis zu 20^0 und mehr von einander differiren. Es ist daher augenscheinlich, dass manche der von ihm aufgestellten Beziehungen zwischen magnetischer Drehung und chemischer Natur nicht unbedeutende Aenderungen erfahren dürften, sobald der Einfluss der Temperatur erst genauer untersucht worden ist. Vielleicht werden dann auch viele der so zahlreichen Anomalien in den Beziehungen ihre Erklärung finden und die experimentellen Daten noch besser mit den theoretischen Betrachtungen übereinstimmen. Im Folgenden kann demnach dem Umstande, dass die Beobachtungstemperaturen so verschieden sind, nicht weiter Rechnung getragen werden[3]). Jedoch soll bei Angabe jeder molecularen Drehung die betreffende Beobachtungstemperatur hinzugefügt werden, und zwar folgendermaassen:

$$\text{Schwefelkohlenstoff } CS_2 \; m_{20^0} = 10{,}720.$$

Aus den molecularen Drehungen m lassen sich nun in einfacher Weise die entsprechenden absoluten Drehungen ω berechnen. Ist ω_t diejenige Drehung, welche eine 1 cm dicke Schicht einer chemischen Verbindung bei der Temperatur t für Natriumlicht erzeugt, wenn letzteres die Substanz in einem Magnetfelde von der Intensität Eins in der Richtung der Kraftlinien durchsetzt, so folgt aus Gleichung (I) mit Hülfe

---

[1]) Für Wasser ist natürlich unabhängig von der Temperatur stets die moleculare Drehung $m = 1$. — Der obigen Definition der molecularen Drehung dürfte nach Ansicht des Verfassers die folgende vorzuziehen sein:

$$m_t = \frac{r_t\, w}{r^0_{4^0}\, d_t\, w^0}.$$

Die Abhängigkeit der molecularen Drehung von t wird dann nämlich nur noch durch das Verhältniss $r_t : d_t$ bedingt, während nach Gleichung (I) in das m_t auch das mit der Temperatur veränderliche Verhältniss $r^0_t : d^0_t$ eingeht.

[2]) Rodger und Watson, Phil. Trans. Royal Soc. of London **186** A, 621; Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 323 (1896).

[3]) Siehe auch Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1058 (1896).

der von **Rodger** und **Watson** für das Wasser erhaltenen Resultate (Tabelle in §. 2):

$$\text{(II)} \quad \omega_t = \frac{m_t d_t w^0}{d_t^0 w} (0{,}01311 - 0{,}0_6 4\,t - 0{,}0_7 4\,t^2) \text{ Winkelminuten.}$$

4. **Berechnung der molecularen Drehung gelöster Substanzen.** Um die Formeln übersichtlicher zu gestalten, kann von jetzt ab der Index t für die Temperatur fortgelassen werden, da bei der Ermittelung einer molecularen Drehung stets die sämmtlichen Grössen für ein und dieselbe Temperatur beobachtet werden müssen. Man kann dann die Gleichung (I) (§. 3) in der Form schreiben:

$$\text{(III)} \qquad r = \frac{m\,d}{w} \frac{r_0 w_0}{d_0}.$$

Hat man es nun nicht mehr mit einer chemischen Verbindung, sondern mit einer Lösung zu thun, so fragt es sich, in welcher Weise die Drehung r von der Zusammensetzung der Lösung abhängt. Die Lösung bestehe aus beliebig vielen Bestandtheilen, die durch die Indices $1, 2, \ldots n$ unterschieden werden mögen. In 100 g der Lösung seien von den einzelnen Bestandtheilen die Massen $p_1, p_2, \ldots p_n$ enthalten, so dass

$$\text{(IV)} \qquad p_1 + p_2 + \cdots + p_n = 100$$

ist, und in 1 ccm (Volumen von 1 g Wasser bei 4⁰ im luftleeren Raume abgewogen) der Lösung die Massen $l_1, l_2, \ldots l_n$, so dass

$$\text{(V)} \qquad l_1 = \frac{p_1 d}{100}, \; l_2 = \frac{p_2 d}{100}, \ldots l_n = \frac{p_n d}{100}$$

und

$$\text{(VI)} \qquad l_1 + l_2 + \cdots + l_n = d$$

ist, wenn d die auf Wasser von 4^0 bezogene Dichte der Lösung ist. Ferner mögen die einzelnen Bestandtheile die Moleculargewichte w_1, w_2, $\ldots w_n$ und die molecularen Drehungen m_1, m_2, $\ldots m_n$ besitzen. Dann muss, wenn man nach **Verdet** die beiden Voraussetzungen macht, dass die Drehung den in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanzmengen proportional ist, und dass sich ferner die von den einzelnen Bestandtheilen hervorgerufenen Drehungen der Polarisationsebene einfach addiren, der Drehungswinkel r der Lösung analog der Gleichung (III)

$$\text{(VII)} \qquad r = \frac{m_1 l_1}{w_1} \frac{r_0 w_0}{d_0} + \frac{m_2 l_2}{w_2} \frac{r_0 w_0}{d_0} + \cdots + \frac{m_n l_n}{w_n} \frac{r_0 w_0}{d_0}$$

sein. Mit Ausnahme der Grössen p und w sind die sämmtlichen übrigen Grössen mit der Temperatur veränderlich.

Kennt man also die molecularen Drehungen der einzelnen Bestandtheile bis auf eine einzige, etwa m_1, so lässt sich diese aus dem beobachteten Drehungswinkel r der Lösung berechnen. Es folgt nämlich aus Gleichung (VII)

$$\text{(VIII)} \qquad m_1 = \frac{w_1}{l_1} \left(\frac{r\,d_0}{r_0 w_0} - \frac{m_2 l_2}{w_2} - \cdots - \frac{m_n l_n}{w_n} \right).$$

Es fragt sich nun, inwieweit die obigen Voraussetzungen Verdet's zutreffen. Gewöhnlich befindet sich nur eine einzige Substanz in der Lösung; ist dann m_2 die moleculare Drehung des Lösungsmittels, so ist diejenige der aufgelösten Substanz

$$m_1 = \frac{w_1}{l_1}\left(\frac{r\,d_0}{r_0\,w_0} - \frac{m_2\,l_2}{w_2}\right). \tag{IX}$$

Berechnet man in dieser Weise[1]) aus den Versuchsdaten verschieden concentrirter Lösungen die moleculare Drehung m_1, so ergiebt sich, dass die Verdet'schen Voraussetzungen nicht streng erfüllt sind, indem m_1 nicht constant, sondern mehr oder weniger mit der Concentration veränderlich ist. Während für sehr viele Substanzen die Verdet'schen Voraussetzungen ziemlich gut zutreffen, ändert sich bei anderen Substanzen die nach Gleichung (IX) berechnete moleculare Drehung sehr stark mit der Concentration, ohne dass in den letzteren Fällen chemische Umsetzungen zwischen Lösungsmittel und aufgelöster Substanz einzutreten brauchen. Gründe für diese Erscheinungen werden sich erst dann mit Sicherheit angeben lassen, wenn das in dieser Hinsicht bis jetzt recht spärliche Beobachtungsmaterial bedeutend vermehrt worden ist. Es wird sich in der Folge öfter die Gelegenheit bieten, auf diese Abhängigkeit der molecularen Drehung einer aufgelösten Substanz von der Concentration einzugehen.

Auch die Frage, ob eine Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln stets die gleiche moleculare Drehung besitzt, ist bisher noch nicht mit hinreichender Gründlichkeit untersucht worden. Allein schon aus der Thatsache, dass die moleculare Drehung einer Substanz von der Concentration der angewandten Lösung häufig ziemlich stark abhängt, lässt sich die Folgerung ziehen, dass die chemische Natur des Lösungsmittels einen Einfluss auf die moleculare Drehung der aufgelösten Substanz wird ausüben können. In den bis jetzt untersuchten Fällen hat sich aber zumeist ein solcher Einfluss nicht mit Sicherheit nachweisen lassen, wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht[2]).

Quecksilberchlorid, $HgCl_2$[3])		
Lösungsmittel	p_1	$m_1^{16^0}$
	Proc.	
Wasser, H_2O	4,53	12,95
„	4,22	14,06
Alkohol, C_2H_6O . .	23,55	12,61
„ . .	11,88	14,03

Quecksilberchlorid, $HgCl_2$		
Lösungsmittel	p_1	$m_1^{16^0}$
	Proc.	
Pyridin, C_5H_5N . . .	17,53	14,56
„ . . .	6,57	14,62
Amylalkohol, $C_5H_{12}O$	10,99	13,44
Aceton, C_3H_6O . . .	36,25	12,49

[1]) Ist das Lösungsmittel Wasser, so hat man $m_2 = 1$ und $w_2 = w_0 = 18{,}006$; Gleichung (IX) vereinfacht sich dann zu

$$m_1 = \frac{w_1}{l_1\,w_0}\left(\frac{r\,d_0}{r_0} - l_2\right). \tag{IXa}$$

[2]) Siehe auch Perkin, Journ. Chem. Soc. 69, 1052 (1896).

[3]) Schönrock, Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 753 (1893).

Quecksilberjodid, HgJ_2 [1])

Lösungsmittel	p_1	$m_1^{16^0}$
	Proc.	
Alkohol, C_2H_6O	1,84	47,21
" . . .	1,71	43,93
Pyridin, C_5H_5N . . .	10,43	48,67
" . . .	7,99	44,61

Quecksilbercyanid, $Hg(CN)_2$ [1])

Lösungsmittel	p_1	$m_1^{16^0}$
	Proc.	
Wasser, H_2O	7,89	7,70
"	7,50	6,97
"	5,40	7,42
Alkohol, C_2H_6O . . .	8,22	6,89
" . . .	5,87	5,77
Pyridin, C_5H_5N . . .	29,60	6,57
" . . .	23,23	6,99

Jodkalium, KJ [2])

Lösungsmittel	p_1	$m_1^{16^0}$
	Proc.	
Wasser, H_2O	39,07	18,94
"	15,47	18,95
Methylalkohol, CH_4O	9,14	19,01
"	8,23	18,91

Bromnatrium, $NaBr$ [2])

Lösungsmittel	p_1	$m_1^{16^0}$
	Proc.	
Wasser, H_2O	29,70	9,19
Methylalkohol, CH_4O	9,55	9,20
"	7,36	9,19

Ammoniumnitrat, $NH_4—NO_3$ [2])

Lösungsmittel	p_1	$m_1^{16^0}$
	Proc.	
Wasser, H_2O	23,48	2,15
"	14,06	2,17
Methylalkohol, CH_4O	13,25	2,18
"	5,68	2,21

Brombaryum, $BaBr_2$ [2])

Lösungsmittel	p_1	$m_1^{16^0}$
	Proc.	
Wasser, H_2O	13,50	18,50
Methylalkohol, CH_4O	17,85	18,59
"	12,55	18,49

Essigsäure, $CH_3—COOH$ [2])

Lösungsmittel	p_1	$m_1^{16^0}$
	Proc.	
Essigsäure, $C_2H_4O_2$ [3])	—	2,47
Wasser, H_2O	39,08	2,46
"	18,20	2,45
"	12,78	2,40
"	7,77	2,49
Benzol, C_6H_6	31,32	2,52
"	19,82	2,52
"	10,80	2,47
Toluol, C_7H_8	38,49	2,43
"	27,45	2,35
"	9,61	2,45

Propionsäure, $CH_3—CH_2—COOH$ [2])

Lösungsmittel	p_1	$m_1^{16^0}$
	Proc.	
Propionsäure, $C_3H_6O_2$	—	3,48
Wasser, H_2O	35,56	3,49
"	10,33	3,46

[1]) Schönrock, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 753 (1893). — [2]) Humburg, ebend. **12**, 401 (1893). — [3]) D. h. reine Essigsäure gelangte zur Untersuchung.

Propionsäure, CH_3-CH_2-COOH[1])

Lösungsmittel	p_1	$m_1^{16^0}$
	Proc.	
Benzol, C_6H_6	37,26	3,51
"	15,03	3,47
Toluol, C_7H_8	29,97	3,46
"	15,89	3,50

Buttersäure, $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$[1])

Lösungsmittel	p_1	$m_1^{16^0}$
	Proc.	
Buttersäure, $C_4H_8O_2$.	—	4,55
Wasser, H_2O	35,09	4,55
"	24,50	4,52
"	12,63	4,50
Benzol, C_6H_6	34,19	4,51
"	6,03	4,54
Toluol, C_7H_8	35,91	4,50
"	9,77	4,61

Monochloressigsäure, $CH_2Cl-COOH$[1])

Lösungsmittel	p_1	$m_1^{16^0}$
	Proc.	
Wasser, H_2O	20,46	3,84
"	13,22	3,81
Benzol, C_6H_6	8,18	3,72
Toluol, C_7H_8	5,64	3,84

Dichloressigsäure, $CHCl_2-COOH$[1])

Lösungsmittel	p_1	$m_1^{16^0}$
	Proc.	
Dichloressigsäure, $C_2H_2Cl_2O_2$	—	5,18
Wasser, H_2O	7,48	5,19
Benzol, C_6H_6	24,41	5,24
Toluol, C_7H_8	24,70	5,16
"	7,59	5,16

Zum Schluss werde noch der specielle Fall betrachtet, dass sich ein Doppelsalz in Lösung befindet. Bezieht sich dann der Index 3 auf das Lösungsmittel, die Indices 1 und 2 auf die beiden, das Doppelsalz bildenden Substanzen, so ist nach Gleichung (VII)

$$\text{(X)} \qquad r = \left(\frac{m_1 l_1}{w_1} + \frac{m_2 l_2}{w_2} + \frac{m_3 l_3}{w_3}\right) \frac{r_0 w_0}{d_0}$$

und es verhält sich, da ja die in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Mengen der beiden Salze ihren Moleculargewichten proportional sind,

$$\text{(XI)} \qquad l_1 : l_2 = w_1 : w_2,$$

woraus auch folgt

$$\text{(XII)} \qquad \frac{l_1}{w_1} = \frac{l_2}{w_2} = \frac{l_1 + l_2}{w_1 + w_2}.$$

Betrachtet man das Doppelsalz direct als die aufgelöste Substanz und bezeichnet seine moleculare Drehung mit $m_{1,2}$, so ist ähnlich wie vorher

$$\text{(XIII)} \qquad r = \left(\frac{m_{1,2}(l_1 + l_2)}{w_1 + w_2} + \frac{m_3 l_3}{w_3}\right) \frac{r_0 w_0}{d_0}.$$

Aus der beobachteten Drehung r der Lösung lässt sich dieses $m_{1,2}$ berechnen. Nimmt man nun an, dass die von den beiden Salzen einzeln hervorgerufenen Drehungen sich in ihrer Wirkung einfach addiren, so

[1]) Humburg, Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 401 (1893).

kann man nach Gleichung (X) den Drehungswinkel r vorher berechnen. Es müsste in diesem Falle

$$\left(\frac{m_1 l_1}{w_1} + \frac{m_2 l_2}{w_2} + \frac{m_3 l_3}{w_3}\right) \frac{r_0 w_0}{d_0} = \left(\frac{m_{1,2} (l_1 + l_2)}{w_1 + w_2} + \frac{m_3 l_3}{w_3}\right) \frac{r_0 w_0}{d_0}$$

oder

$$\frac{m_1 l_1}{w_1} + \frac{m_2 l_2}{w_2} = \frac{m_{1,2} (l_1 + l_2)}{w_1 + w_2}$$

und mit Hülfe der Gleichung (XII)

(XIV) $$m_{1,2} = m_1 + m_2$$

sein, d. h. es müsste die moleculare Drehung eines Doppelsalzes gleich der Summe der molecularen Drehungen der beiden einzelnen Salze sein. In einem späteren Paragraphen wird hierauf zurückgekommen werden.

Zweiter Theil.

Unorganische Verbindungen.

5. **Säuren.** Die sämmtlichen, bisher untersuchten anorganischen Säuren besitzen stark mit der Concentration veränderliche moleculare Drehungen, wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht.

Chlorwasserstoffsäure, HCl [1]			
Lösungsmittel	p %	m	t^0 C.
Wasser, H_2O	41,70	4,04	17
	36,50	4,22	11
	30,86	4,30	22
	25,60	4,40	20
	25,06	4,40	18
	15,63	4,42	16
	11,45	4,77	20
Aethylalkohol, C_2H_6O	40,04	3,36	8
	14,64	4,23	18
	9,78	4,20	20
	6,59	4,49	17
Amylalkohol, $C_5H_{12}O$	28,03	3,29	8
	25,45	3,28	9
	9,49	3,81	20
	6,89	4,03	19
	1,58	5,41	17

Chlorwasserstoffsäure, HCl			
Lösungsmittel	p %	m	t^0 C.
Amyläther, $C_{10}H_{22}O$.	14,41	2,26	9
	12,82	2,26	14
	10,68	2,21	20
	8,96	2,10	19
	3,45	3,32	17
	2,34	2,84	17
55,02 Proc. H_2O und 26,59 Proc. C_2H_6O	18,39	4,59	18
38,25 Proc. H_2O und 48,94 Proc. C_2H_6O	12,81	4,85	19
63,24 Proc. $C_5H_{12}O$ u. 24,13 Proc. $C_{10}H_{22}O$	12,63	3,29	19
80,76 Proc. C_2H_6O u. 12,22 Proc. $C_{10}H_{22}O$	7,02	4,45	20

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 55, 680 (1889); 65, 20 (1894). Schönrock, Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 29 (1895).

Bromwasserstoffsäure, HBr[1])

Lösungsmittel	p %	m	t^0 C.
Wasser, H_2O .	65,59	7,67	17
	56,00	8,06	22
	39,71	8,42	21
	24,60	8,55	18
	15,47	8,52	16

Jodwasserstoffsäure, HJ[1])

Lösungsmittel	p %	m	t^0 C.
Wasser, H_2O .	67,02	17,77	21
	65,10	17,87	16
	61,97	18,12	18
	56,78	18,31	22
	42,70	18,40	15
	31,77	18,45	16
	20,77	18,43	20

Schwefelsäure, H_2SO_4[2])

Lösungsmittel	p %	m	t^0 C.
Wasser, H_2O .	99,92	2,30	17
	96,60	2,29	15

Schwefelsäure, H_2SO_4

Lösungsmittel	p %	m	t^0 C.
Wasser, H_2O .	93,66	2,26	15
	84,35	2,19	17
	73,00	2,11	17
	64,41	2,06	17
	57,94	2,04	15
	47,41	1,98	16
		2,01	90
	35,16	1,95	15
	28,00	1,94	15
	18,92	1,92	16
	14,02	1,90	16
	11,15	1,93	16
	9,18	1,92	15

Salpetersäure, HNO_3[2])

Lösungsmittel	p %	m	t^0 C.
Wasser, H_2O .	99,45	1,21	13
	56,44	0,98	18
	32,36	0,85	15
	26,81	0,80	16
	22,54	0,75	16

Während für die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure die moleculare Drehung mit der Verdünnung wächst, tritt bei der Schwefel- und Salpetersäure das Entgegengesetzte ein. Die beiden letzteren sauerstoffreichen Säuren besitzen im Verhältniss zu den Haloidsäuren sehr kleine Drehungen, und es nimmt auch die moleculare Drehung der sauerstoffreichen Schwefelsäure mit der Temperatur zu, während sonst gewöhnlich eine Abnahme der molecularen Drehung bei steigender Temperatur erfolgt.

Perkin[3]) glaubte zuerst, die Verminderung der Drehung der Schwefelsäure auf die Bildung der Säure $H_2SO_4 + H_2O = (HO)_4SO$ zurückführen zu können; dass dem nicht so ist, lehren die analogen Erscheinungen bei den vier anderen Säuren. Auch die Meinung Ostwald's[4]), dass allgemein die Aenderung der Drehung mit der Concentration mit Hülfe der elektrolytischen Dissociationstheorie erklärt werden könnte, hat sich als irrig herausgestellt. Die obigen Resultate mit den Säuren lassen keinen Zusammenhang zwischen Drehung und Dissociation erkennen, ja die nur wenig dissociirten Lösungen von Chlorwasserstoff in Aethylalkohol, Amylalkohol, Amyläther und Mischungen derselben stehen in vollem Widerspruch mit der Ansicht Ostwald's. Ebenso zeigen auch

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 55, 680 (1889). — [2]) Ders., ebend. 63, 57 (1893). — [3]) Ders., ebend. 49, 777 (1886). — [4]) Ostwald, ebend. 59, 198 (1891).

die in §. 4 gegebenen Tabellen der Drehungen von Salzen und Säuren in verschiedenen Lösungsmitteln, dass die elektrolytische Dissociation auf die Grösse der Molecularrotation keinen merklichen Einfluss hat.

6. **Salze mit variabler Drehung.** Die molecularen Drehungen derjenigen Salze, für die eine Aenderung der Molecularrotation mit der Concentration bisher nachgewiesen worden ist, sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Als Lösungsmittel diente stets Wasser.

Chlorlithium, $LiCl$ [1]			Natriumsulfat, Na_2SO_4 [2]			Lithiumnitrat, $LiNO_3$ [3]		
p %	*m*	t^0	*p* %	*m*	t^0	*p* %	*m*	t^0
42,34	4,17	19	26,38	2,95	20	56,56	1,12	19
24,15	4,56	23	26,38	3,11	89	26,16	0,98	19
16,71	4,68	17	16,01	2,88	15	18,17	0,93	17
			12,21	2,87	16			

Die drei Salze zeigen demnach dasselbe Verhalten, wie die entsprechenden Säuren. Während die Drehung des Chlorlithiums mit abnehmender Concentration wächst, vermindert sie sich für Natriumsulfat und Lithiumnitrat. Ebenso nimmt auch wieder, wie bei der Schwefelsäure, die moleculare Drehung des Natriumsulfats mit steigender Temperatur zu.

7. **Salze.** Die zumeist aus wässerigen Lösungen abgeleiteten molecularen Drehungen der Salze und einiger anderen chemischen Verbindungen finden sich in den folgenden Tabellen übersichtlich zusammengestellt [4]).

Aus diesen Zahlen der Tabellen (a. f. S.) geht zunächst hervor, dass die molecularen Drehungen in jeder einzelnen Gruppe von Verbindungen von derselben Grössenordnung sind; natürlich sind aber die Abweichungen von den in den Tabellen berechneten Mittelwerthen nicht etwa auf Versuchsfehler zurückzuführen, sondern reelle. Aus den Werthen der molecularen Drehungen ergeben sich ferner gewisse Beziehungen. Betrachtet man nämlich die molecularen Drehungen der einzelnen Salze mit gleichen elektropositiven, aber verschiedenen elektronegativen Bestandtheilen, so zeigt sich, dass dieselben um constante Differenzen von einander abweichen; die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene gehört also zu den additiven Eigen-

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **65**, 20 (1894). — [2]) Ders., ebend. **63**, 57 (1893). — [3]) Ders., ebend. — [4]) Ders., ebend. **55**, 680 (1889); **63**, 57 (1893); **65**, 20 (1894); Proc. Chem. Soc. 1890, 141. Jahn, Wied. Ann. **43**, 280 (1891). Wachsmuth, Wied. Ann. **44**, 377 (1891). Schönrock, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 753 (1893); **16**, 29 (1895). Humburg, Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 401 (1893). — Da die Resultate Wachsmuth's zumeist bedeutend von denen aller anderen Beobachter abweichen (für CS_2 findet er z. B. $m = 9{,}013$ statt des richtigen Werthes $m = 10{,}720$), so ist denselben leider nur ein geringer Werth beizumessen.

Substanz	Formel	t^0	m
	Chloride.		
Chlorwasserstoffsäure	HCl	18	4,60
Kaliumchlorid	KCl	20	5,52
Natriumchlorid[1]	$NaCl$	18	5,21
Lithiumchlorid	$LiCl$	17	4,68
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	21	6,10
Calciumchlorid	$CaCl_2$	18	$9,22 = 2 \times 4,61$
Strontiumchlorid	$SrCl_2$	20	$9,71 = 2 \times 4,86$
Baryumchlorid	$BaCl_2$	20	$10,09 = 2 \times 5,04$
Magnesiumchlorid	$MgCl_2$	—[2]	$9,10 = 2 \times 4,55$
Cadmiumchlorid	$CdCl_2$	20	$11,78 = 2 \times 5,89$
Quecksilberchlorid	$HgCl_2$	16	$13,60 = 2 \times 6,80$
Manganchlorür	$MnCl_2$	20	$9,04 = 2 \times 4,52$
Nickelchlorür	$NiCl_2$	—	$11,06 = 2 \times 5,53$
			Mittel 5,22
	Bromide.		
Bromwasserstoffsäure	HBr	18	8,55
Kaliumbromid	KBr	20	9,29
Natriumbromid[3]	$NaBr$	18	9,19
Ammoniumbromid	NH_4Br	20	10,18
Calciumbromid	$CaBr_2$	20	$17,60 = 2 \times 8,80$
Strontiumbromid	$SrBr_2$	20	$18,16 = 2 \times 9,08$
Baryumbromid	$BaBr_2$	18	$18,52 = 2 \times 9,26$
Cadmiumbromid	$CdBr_2$	20	$19,70 = 2 \times 9,85$
			Mittel 9,28
	Jodide.		
Jodwasserstoffsäure	HJ	16	18,45
Kaliumjodid[4]	KJ	18	18,95
Natriumjodid	NaJ	20	18,66
Ammoniumjodid	NH_4J	20	20,00
Cadmiumjodid	CdJ_2	20	$40,89 = 2 \times 20,44$
Quecksilberjodid	HgJ_2	16	$46,10 = 2 \times 23,05$
			Mittel 19,92
	Cyanide.		
Quecksilbercyanid	$Hg(CN)_2$	16	$6,90 = 2 \times 3,45$
	Hydrate.		
Kaliumhydrat	KHO	—	2,66
Natriumhydrat	$NaHO$	—	2,43
			Mittel 2,54

[1]) Eine von Perkin [Journ. Chem. Soc. 65, 20 (1894)] untersuchte, 136 mm lange Säule von Steinsalz gab $m_{16^0} = 4,08$. — [2]) D. h. die Temperatur ist nicht angegeben. — [3]) Perkin (Proc. Chem. Soc. 1890, 141) fand $m_{16^0} = 9,03$ und $m_{78^0} = 8,92$. — [4]) Ders. (ebend.) fand $m_{17^0} = 18,69$ und $m_{84^0} = 18,67$.

Substanz	Formel	t^0	m
		Sulfate.	
Schwefelsäure	H_2SO_4	17	2,30 = 2 × 1,15
Kaliumsulfat	K_2SO_4	20	3,57 = 2 × 1,78
Natriumsulfat [1])	Na_2SO_4	20	2,95 = 2 × 1,48
Lithiumsulfat	Li_2SO_4	20	2,32 = 2 × 1,16
Ammoniumsulfat	$(NH_4)_2SO_4$	18	4,98 = 2 × 2,49
Magnesiumsulfat	$MgSO_4$	16	1,99 = 2 × 1,00
Cadmiumsulfat	$CdSO_4$	18	4,61 = 2 × 2,30
Berylliumsulfat	$BeSO_4$	20	1,83 = 2 × 0,92
Mangansulfat	$MnSO_4$	18	2,43 = 2 × 1,22
Nickelsulfat	$NiSO_4$	—	4,23 = 2 × 2,12
			Mittel 1,56
		Saure Sulfate.	
Saures Natriumsulfat . .	$NaHSO_4$	—	2,52 = 2 × 1,26
Saures Ammoniumsulfat	$(NH_4)HSO_4$	16	3,46 = 2 × 1,73
			Mittel 1,50
		Nitrate.	
Salpetersäure	HNO_3	13	1,21
Kaliumnitrat	KNO_3	20	1,44
Natriumnitrat	$NaNO_3$	20	1,33
Lithiumnitrat	$LiNO_3$	19	1,12
Ammoniumnitrat	NH_4NO_3	16	2,27
Calciumnitrat	$Ca(NO_3)_2$	—	2,14 = 2 × 1,07
Magnesiumnitrat	$Mg(NO_3)_2$	—	2,03 = 2 × 1,02
Mangannitrat	$Mn(NO_3)_2$	—	1,92 = 2 × 0,96
			Mittel 1,30
		Nitrite.	
Kaliumnitrit	KNO_2	—	1,94
		Phosphate.	
Neutrales Natriumphosph.	Na_3PO_4	—	5,08 = 3 × 1,69
Einfachsaures „	Na_2HPO_4	—	4,08 = 3 × 1,36
Zweifachsaures „	NaH_2PO_4	—	3,48 = 3 × 1,16
		Carbonate.	
Kaliumcarbonat	K_2CO_3	20	3,55 = 2 × 1,78
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	20	3,53 = 2 × 1,76
			Mittel 1,77

[1]) Die hier und in §. 6 für das Natriumsulfat angeführten Werthe von Perkin [Journ. Chem. Soc. **63**, 57 (1893)] sind mit Vorsicht aufzunehmen, da sie aus stark übersättigten Lösungen abgeleitet wurden, deren Untersuchung, wie Perkin selbst angiebt, beschwerlich war. Es erhielten nämlich in nicht übersättigten wässerigen Lösungen: Jahn [Wied. Ann. **43**, 280 (1891)] $m_{20^0} = 3,54$ ($p = 7,32$ Proc.) und Schönrock [Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 753 (1893)] $m_{16^0} = 3,46$ ($p = 9,40$ Proc.).

schaften der gelösten Salze. Die Werthe der besagten Differenzen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

	Br — Cl	J — Cl	Cl — CN	Cl — HO	Cl — $^1/_2$ SO_4	Cl — HSO_4	Cl — NO_3	Cl — NO_2	Cl — $^1/_3$ PO_4	Cl — $^1/_2$ HPO_4	Cl — H_2PO_4	Cl — $^1/_2$ CO_3
H	3,95	13,85	—	—	3,45	—	3,39	—	—	—	—	—
K	3,77	13,43	—	2,86	3,74	—	4,08	3,58	—	—	—	3,74
Na	3,98	13,45	—	2,78	3,73	2,69	3,88	—	3,52	3,17	1,73	3,45
Li	—	—	—	—	3,52	—	3,56	—	—	—	—	—
NH_4	4,08	13,90	—	—	3,61	2,64	3,83	—	—	—	—	—
$^1/_2$ Ca . . .	4,19	—	—	—	—	—	3,54	—	—	—	—	—
$^1/_2$ Sr . . .	4,22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2$ Ba . . .	4,22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2$ Mg . . .	—	—	—	—	3,55	—	3,53	—	—	—	—	—
$^1/_2$ Cd . . .	3,96	14,55	—	—	3,59	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2$ Hg . . .	—	16,25	3,35	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2$ Mn . . .	—	—	—	—	3,30	—	3,56	—	—	—	—	—
$^1/_2$ Ni . . .	—	—	—	—	3,41	—	—	—	—	—	—	—
Mittel	4,05	14,24	3,35	2,82	3,54	2,66	3,67	3,58	3,52	3,17	1,73	3,60

Die geringen Abweichungen von den berechneten Mittelwerthen können einestheils Versuchsfehlern und anderentheils dem Umstande zugeschrieben werden, dass, wie eine nähere Vergleichung der Resultate der verschiedenen Beobachter lehrt, für eine grosse Zahl der Salze die moleculare Drehung sich ziemlich stark mit der Concentration zu ändern scheint[1]). Um die durch die constanten Differenzen ausgedrückten Beziehungen übersichtlicher zu gestalten, setzen wir jetzt willkürlich die Atomrotation des Chlors gleich 4 fest. Wir können dann die Drehungen der elektronegativen Bestandtheile in bestimmten Zahlen ausdrücken, müssen uns aber dabei immer vergegenwärtigt halten, dass diesen Zahlen in Wirklichkeit nur eine relative Bedeutung zukommt, weil allein die mit ihnen berechneten Differenzen einen reellen Werth haben. Es ergeben sich so die folgenden Drehungen:

$Cl = 4{,}00$ $Br = 8{,}05$ $J = 18{,}24$ $CN = 0{,}65$ $HO = 1{,}18$
$SO_4 = 0{,}92$ $HSO_4 = 1{,}34$ $NO_3 = 0{,}33$ $NO_2 = 0{,}42$
$PO_4 = 1{,}44$ $HPO_4 = 1{,}66$ $H_2PO_4 = 2{,}27$ $CO_3 = 0{,}80$

[1]) Weitere Untersuchungen hätten sich auch darauf zu erstrecken, ob das Krystallwasser die moleculare Drehung des aufgelösten Salzes beeinflusst. Dies liesse sich z. B. beim Natriumsulfat in der Weise entscheiden, dass man die Abhängigkeit seiner molecularen Drehung von der Temperatur studirt. Es müsste dann bei der Umwandlungstemperatur von etwa 33° eine Unstetigkeit vorhanden sein. Da nur relative Messungen ausgeführt zu werden brauchen, so dürften entsprechende Versuche Aussicht auf Erfolg bieten.

Es ist jedoch nicht statthaft, mit Hülfe dieser Zahlen etwa Atomrotationen der einzelnen Elemente (H, O, S, ...) berechnen zu wollen, da man zu sich widersprechenden Resultaten gelangen würde. Die Drehungen der Radicale lassen sich nicht weiter zerlegen, weil die Constitution der einzelnen Molecülreste einen sehr grossen Einfluss auf ihre Rotation besitzt. — Gegen die obige willkürliche Festsetzung Cl = 4 darf man nicht den Einwand erheben, dass ja Perkin[1]) bei der Bestimmung der molecularen Drehung des Chlors in einer Lösung von Kohlenstofftetrachlorid, CCl_4, direct $Cl_{80} = 2,17$ gefunden hat, weil dieser Werth der Atomrotation wohl für freies Chlor richtig ist, aber seine Gültigkeit nicht mehr zu behalten braucht und auch nicht hat, sobald das Chlor Verbindungen mit anderen Elementen eingeht.

Subtrahirt man die molecularen Drehungen der einzelnen Salze mit gleichen elektronegativen Bestandtheilen von einander, so ergeben sich die in der folgenden Tabelle enthaltenen Differenzen.

	Na — H	Na — K	Na — Li	$Na - NH_4$	Na — ½ Ca	Na — ½ Sr	Na — ½ Ba	Na — ½ Mg	Na — ½ Cd	Na — ½ Be	Na — ½ Hg	Na — ½ Mn	Na — ½ Ni
Cl . . .	0,61	−0,31	0,53	−0,89	0,60	0,35	0,17	0,66	−0,68	—	−1,59	0,69	−0,32
Br . . .	0,64	−0,10	—	−0,99	0,39	0,11	−0,07	—	−0,66	—	—	—	—
J . . .	0,21	−0,29	—	−1,34	—	—	—	—	−1,78	—	−4,39	—	—
HO . .	—	−0,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2} SO_4$.	0,33	−0,30	0,32	−1,01	—	—	—	0,48	−0,82	0,56	—	0,26	−0,64
HSO_4 . .	—	—	—	−0,94	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NO_3 . .	0,12	−0,11	0,21	−0,94	0,26	—	—	0,31	—	—	—	0,37	—
$\frac{1}{2} CO_3$.	—	−0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mittel	0,38	−0,19	0,35	−1,02	0,42	0,23	0,05	0,48	−0,98	0,56	−2,99	0,44	−0,48

Sind die Differenzen der vorletzten Tabelle constant, so folgt daraus bereits mit Nothwendigkeit, dass auch die Differenzen dieser letzten Tabelle constant sind. Wir können also mit Hülfe der für die Radicale berechneten Drehungen die Atomrotationen der Metalle ableiten, und zwar zunächst die des Natriums in der folgenden Weise:

			Radical		Na
NaCl	= 5,21	=	4,00	+	1,21
NaBr	= 9,19	=	8,05	+	1,14
NaJ	= 18,66	=	18,24	+	0,42
NaHO	= 2,43	=	1,18	+	1,25
$\frac{1}{2} Na_2SO_4$	= 1,48	=	0,46	+	1,02
$NaHSO_4$	= 2,52	=	1,34	+	1,18
$NaNO_3$	= 1,33	=	0,33	+	1,00
$\frac{1}{2} Na_2CO_3$[2])	= 1,76	=	0,40	+	1,36
			Mittel		1,07

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 65, 20 (1894). — [2]) Die drei Phosphate können nicht benutzt werden, da die Drehungen der betreffenden Radicale nur aus den Natriumsalzen abgeleitet wurden, und man daher immer, wie beim Natriumchlorid, Na = 1,21 erhalten würde.

Somit ergeben sich für die Atomrotationen der Metalle folgende Werthe:

Na = 1,07 **H** = 0,69 **K** = 1,26 **Li** = 0,72 **NH_4** = 2,09
Ca = 1,30 **Sr** = 1,68 **Ba** = 2,04 **Mg** = 1,18 **Cd** = 4,10
Be = 1,02 **Hg** = 8,12 **Mn** = 1,26 **Ni** = 3,10

Mit Hülfe dieser Drehungen und der oben für die Radicale berechneten lassen sich mithin nunmehr die molecularen Drehungen einer sehr grossen Zahl der anorganischen Salze im Voraus berechnen; künftige Untersuchungen werden zu zeigen haben, inwieweit die so berechneten Werthe mit den wirklich beobachteten übereinstimmen.

Die Atomrotationen zeigen ferner deutliche Beziehungen zum periodischen System der Elemente, wie dies die folgende Tabelle lehrt. In Klammern sind die auf O = 16 bezogenen Atomgewichte beigefügt.

H (1,003) = 0,69

I	II		III		IV
Li (7,03) 0,72		Be (9,10) 1,02			
Na (23,1) 1,07		Mg (24,4) 1,18		Cl (35,5) 4,00	
K (39,1) 1,26	Ca (40,0) 1,30		Mn (55,1) 1,26		Ni (58,5) 3,10
				Br (80,0) 8,05	
	Sr (87,5) 1,68				
		Cd (112) 4,10		J (127) 18,24	
	Ba (137) 2,04				
		Hg (200) 8,12			

Es ist unverkennbar, dass die Atomrotationen periodische Functionen des Atomgewichtes der chemischen Elemente sind. Zu beachten ist, dass die Halogene **Cl**, **Br**, **J** in einem gewissen Gegensatze zu den anderen Elementen stehen. Wählt man nämlich die willkürlich angenommene Atomrotation des Chlors um den Betrag *a* kleiner als 4, so werden auch die Atomrotationen von **Br** und **J** um *a* kleiner, diejenigen aller anderen Elemente aber um *a* grösser. Es wurde gerade Cl = 4 gesetzt, damit sich sowohl für

die Drehungen der Radicale als auch für die der Metalle positive Werthe ergeben. Es wäre sehr zu wünschen, dass auch für die übrigen Metalle die Atomrotationen ermittelt würden, weil dieselben wegen der Beziehungen zum periodischen System der Elemente grosses Interesse bieten.

Zum Schluss sei noch auf das auch in chemischer Beziehung interessante Nickeltetracarbonyl, $Ni(CO)_4$, hingewiesen, das eine sehr starke positive Drehung besitzt. Nach Wachsmuth[1]) ist nämlich seine moleculare Drehung $m = 30{,}48$.

8. **Doppelsalze.** De la Rive[2]) sprach zuerst die Ansicht aus, dass man sich mit Vortheil der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene bedienen könnte, um einfach physikalische Auflösungen oder schwache Verbindungen von chemischen, wohl definirten Verbindungen zu unterscheiden. Für Salzlösungen hat Schönrock[3]) diesen Satz zum ersten Male verificirt. Derselbe untersuchte einige Doppelsalze und Gemische von Salzen, wobei in allen Fällen Wasser als Lösungsmittel diente. Während bei sechs Mischungen von Natriumsulfat mit Mangansulfat, Cadmiumsulfat, Magnesiumsulfat die von den Salzen einzeln hervorgerufenen Drehungen sich in ihrer Wirkung einfach addiren, d. h. die nach Gleichung (X) (§. 4) berechnete Drehung r der Lösung mit der beobachteten übereinstimmt, ist dies bei den beiden Doppelsalzen, Natriumquecksilberchlorid und Kaliumquecksilberjodid, nicht der Fall. Es ergaben sich vielmehr für die beiden Doppelsalze die folgenden, nach Gleichung (XIII) (§. 4) berechneten molecularen Drehungen:

$$NaCl, HgCl_2 \quad . \quad . \quad . \quad m_{16^0} = 23{,}76$$
$$2KJ, HgJ_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad m_{16^0} = 135{,}56$$

Unter der Voraussetzung, dass die Drehungen sich einfach addirten, müsste nach Gleichung (XIV) (§. 4) die moleculare Drehung eines Doppelsalzes gleich der Summe der molecularen Drehungen der beiden einzelnen Salze sein; für die beiden Quecksilber-Doppelsalze müssten also die molecularen Drehungen sein:

$$NaCl + HgCl_2 = 5{,}21 + 13{,}60 = 18{,}81$$
$$2KJ + HgJ_2 = 37{,}90 + 46{,}10 = 84{,}00.$$

Die Bestandtheile der beiden Doppelsalze erlangen mithin, wenn sie sich zusammen in Lösung befinden, eine bedeutend grössere Drehung. Es muss also bei diesen beiden Doppelsalzen eine feste chemische Verbindung eingetreten sein, man muss sie ähnlich den Platin-Doppelsalzen als Salze von Quecksilbersäuren betrachten und ihre Formeln demgemäss $NaHgCl_3$ und K_2HgJ_4 schreiben.

---

[1]) Wachsmuth, Wied. Ann. **44**, 377 (1891). — [2]) De la Rive, Compt. rend. **60**, 1005 (1865); Ann. chim. phys. [4] **15**, 57 (1868); [4] **22**, 5 (1871). — [3]) Schönrock, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 753 (1893).

Dritter Theil.

Fettkörper.

9. **Kohlenwasserstoffe.** Von den Kohlenwasserstoffen[1]) betrachten wir zuvörderst die

gesättigten Kohlenwasserstoffe.

		Perkin	Schönrock
Pentan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$m_{17^0} = 5{,}638$	$m_{21^0} = 5{,}811$
Isopentan . . .	$CH_3-CH_2-CH=(CH_3)_2$	$m_{16^0} = 5{,}750$	
Hexan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$m_{11^0} = 6{,}670$	$m_{22^0} = 6{,}661$
Isohexan . . .	$CH_3-CH_2-CH_2-CH=(CH_3)_2$	$m_{17^0} = 6{,}769$	
Diisopropyl . .	$(CH_3)_2=CH-CH=(CH_3)_2$	$m_{15^0} = 6{,}784$	
Heptan	C_7H_{16}	$m_{14^0} = 7{,}669$	
Octan	C_8H_{18}		$m_{23^0} = 8{,}722$
Decan	$C_{10}H_{22}$		$m_{23^0} = 10{,}988$

Fassen wir die Isomeren ins Auge, so ergiebt sich sogleich, dass ihre molecularen Drehungen nicht gleich sind, dass diese also von constitutivem Charakter sind. Da überhaupt die molecularen Drehungen fast aller isomeren Verbindungen unter einander differiren, so folgt allgemein, dass die molecularen Drehungen nicht durch einfaches Addiren von Atomdrehungen berechnet werden können. Die Constitution der Verbindungen wird mithin beim Vergleich der molecularen Drehungen stets unsere besondere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen müssen.

Die der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 entsprechende Zunahme der molecularen Drehung beträgt für die homologen Paraffine:

		Diff. f. CH_2
Pentan	5,724	
		0,942
Hexan	6,666	
		1,003
Heptan	7,669	
		1,053
Octan	8,722	
		1,133
Decan	10,988	

		Diff. f. CH_2
Isopentan . . .	5,750	
		1,019
Isohexan	6,769	

Die Differenz ist also nicht constant, sondern nimmt bei den normalen Paraffinen regelmässig zu. Es bedarf daher noch der Untersuchung höherer Paraffine, bevor man einen allgemeinen Ausdruck zur Berechnung ihrer molecularen Drehungen aufstellen kann.

---

[1]) Perkin, Journn. Chem. Soc. **45**, 421 (1884); **67**, 255 (1895); Journ. f. prakt. Chem. [2] **31**, 481; **32**, 523 (1885). Schönrock, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 753 (1893).

Zwischen den normalen und Isoparaffinen ergeben sich die folgenden Differenzen:

		Diff.
Isopentan	5,750	0,112
Pentan	5,638	
Isohexan	6,769	0,099
Hexan	6,670	
	Mittel	0,106

Verallgemeinert ergiebt dies die Regel

$$\textbf{iso } C_n H_{2n+2} - \textbf{normales } C_n H_{2n+2} = 0{,}106.$$

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

		Schönrock	Perkin
	C_nH_{2n}		
Amylen	$CH_3{-}CH{=}C{=}(CH_3)_2$	$m_{24^0} = 6{,}180$	$m_{14^0} = 6{,}208$
Hexylen	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3$	$m_{24^0} = 7{,}453$	$m_{16^0} = 7{,}473$
Octylen	$CH_3{-}[CH_2]_5{-}CH{=}CH_2$	$m_{24^0} = 9{,}406$	$m_{15^0} = 9{,}435$
Decylen	$C_{10}H_{20}$ (Constitution nicht festgestellt)	$m_{24^0} = 11{,}247$	$m_{16^0} = 11{,}468$
	C_nH_{2n-2}		
Diallyl	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$		$m_{14^0} = 8{,}420$
	C_nH_{2n-6}		
Dipropargyl	$CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$		$m_{15^0} = 10{,}435$

Da ein Vergleich homologer Olefine nicht möglich ist, so kann auch ein Werth für die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 nicht berechnet werden.

Die Differenz der magnetischen Rotation zusammengehöriger gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe ergiebt sich folgendermaassen:

		Diff. f. $-H_2$			Diff. f. $-H_2$
Amylen	6,194	0,444	Octylen	9,420	0,698
Isopentan	5,750		Octan	8,722	
Hexylen	7,463	0,797	Decylen	11,358	0,370
Hexan	6,666		Decan	10,988	

Die Olefine haben zwar durchweg ein grösseres Drehungsvermögen als die Paraffine, jedoch ist ihre Differenz nicht constant. Allerdings lässt sich nur von den beiden ersten Vergleichen mit Sicherheit sagen, dass man ähnlich constituirte Kohlenwasserstoffe auf einander bezogen hat.

Der Zusammensetzungsdifferenz H_2 in der nachfolgenden Reihe entspricht auch keine constante Differenz der Drehung:

			Diff. f. $-H_2$
Hexan	C_6H_{14}	6,670	0,803
Hexylen	C_6H_{12}	7,473	0,947
Diallyl	C_6H_{10}	8,420	1,008
Dipropargyl	C_6H_6	10,435	

Die Differenz nimmt vielmehr mit abnehmender Sättigung zu.

Hervorzuheben ist, dass das Dipropargyl eine kleinere Drehung hat als das isomere Benzol, dessen moleculare Drehung $m_{13^0} = 11{,}294$ ist.

10. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe. Von den Halogenderivaten [1]) betrachten wir zunächst die

Monochloride, Bromide, Jodide der gesättigten Kohlenwasserstoffe.

Wie wir in §. 9 gesehen haben, entsprach bei den Paraffinen der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 keine constante Zunahme der molecularen Drehung [2]). Im Gegensatz hierzu ergab sich für eine sehr grosse Zahl anderer Verbindungen, dass die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 stets eine Aenderung der molecularen Drehung um nahe 1,023 bedingt. Mit Hülfe dieser Zahl kann man also die moleculare Drehung irgend eines Gliedes einer homologen Reihe berechnen, wenn nur die Rotation eines Gliedes richtig gemessen worden ist. Wenn wir z. B. von der molecularen Drehung des Propyljodids $C_3H_7J = 11{,}080$ $3 \times 1{,}023$ subtrahiren, so erhalten wir den Rest 8,011. Diese übrig bleibende Zahl nennt man nach Perkin die Reihenconstante *s*. So lässt sich dann für die Drehungen der Jodide dieser Reihe die Formel $C_nH_{2n+1}J = 8{,}011 + n\,1{,}023$ aufstellen. Eine jede Reihe wird mithin vollständig durch ihre Reihenconstante *s* charakterisirt. Durch die Einführung derselben wird natürlich die Vergleichung verschiedener Reihen unter einander sehr erleichtert, weil man immer nur die betreffenden Reihenconstanten mit einander zu vergleichen braucht. Jedoch lässt sich zumeist die Reihenformel auf die ersten Glieder einer jeden homologen Reihe nicht anwenden, so dass man bei jeder Formel noch hinzusetzen muss, mit welchem Gliede ihre Gültigkeit beginnt. Die Reihenconstanten der Halogenderivate berechnen sich folgendermaassen:

			s
Aethylchlorid	C_2H_5Cl	$m_{5^0} = 4{,}039$	1,993
Propylchlorid	C_3H_7Cl	$m_{16^0} = 5{,}056$	1,987
Octylchlorid	$C_8H_{17}Cl$	$m_{18^0} = 10{,}128$	1,944
		Mittel	1,975

normales $C_nH_{2n+1}Cl = 1{,}975 + n\,1{,}023$ $(n \gtreqless 2)$

			s
Methylbromid	CH_3Br	$m_{2^0} = 4{,}644$	(3,621)
Aethylbromid	C_2H_5Br	$m_{20^0} = 5{,}851$	3,805
Propylbromid	C_3H_7Br	$m_{19^0} = 6{,}885$	3,816
Octylbromid	$C_8H_{17}Br$	$m_{20^0} = 12{,}025$	3,841
		Mittel	3,821

normales $C_nH_{2n+1}Br = 3{,}821 + n\,1{,}023$ $(n \gtreqless 2)$

			s
Methyljodid	CH_3J	$m_{20^0} = 9{,}009$	7,986
Aethyljodid	C_2H_5J	$m_{18^0} = 10{,}075$	8,029
Propyljodid	C_3H_7J	$m_{18^0} = 11{,}080$	8,011
Octyljodid	$C_8H_{17}J$	$m_{21^0} = 16{,}197$	8,013
		Mittel	8,010

normales $C_nH_{2n+1}J = 8{,}010 + n\,1{,}023$ $(n \gtreqless 1)$

---

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 45, 421 (1884). — [2]) Will man trotzdem die Reihenconstanten berechnen, um ungefähr ihre Grösse kennen zu lernen, so ergiebt sich für die **normalen Paraffine** C_nH_{2n+2} $s = 0{,}588$ und demnach für die **Isoparaffine** $s = 0{,}694$.

				s
Isopropylchlorid	C_3H_7Cl	m_{17^0} =	5,159	2,090
Isobutylchlorid	C_4H_9Cl	m_{21^0} =	6,144	2,052
Isoamylchlorid	$C_5H_{11}Cl$	m_{20^0} =	7,168	2,053
secundäres Octylchlorid	$C_8H_{17}Cl$	m_{18^0} =	10,248	2,064
			Mittel	2,065

iso und secundäres $C_nH_{2n+1}Cl = 2{,}065 + n\ 1{,}023 \quad (n \geqq 3)$[1]

				s
Isopropylbromid	C_3H_7Br	m_{17^0} =	7,003	3,934
Isobutylbromid	C_4H_9Br	m_{16^0} =	8,003	3,911
Isoamylbromid	$C_5H_{11}Br$	m_{17^0} =	9,042	3,927
			Mittel	3,924

iso und secundäres $C_nH_{2n+1}Br = 3{,}924 + n\ 1{,}023 \quad (n \geqq 3)$

				s
Isopropyljodid	C_3H_7J	m_{26^0} =	11,182	8,113
Isobutyljodid	C_4H_9J	m_{19^0} =	12,199	8,107
Isoamyljodid	$C_5H_{11}J$	m_{20^0} =	13,200	8,085
secundäres Hexyljodid .	$C_6H_{13}J$	m_{24^0} =	14,229	8,091
			Mittel	8,099

iso und secundäres $C_nH_{2n+1}J = 8{,}099 + n\ 1{,}023 \quad (n \geqq 3)$

				s
tertiäres Butylchlorid .	C_4H_9Cl	m_{15^0} =	6,257	2,165
tertiäres Amylchlorid .	$C_5H_{11}Cl$	m_{22^0} =	7,182	2,067
			Mittel	2,116

tertiäres $C_nH_{2n+1}Cl = 2{,}116 + n\ 1{,}023 \quad (n \geqq 4)$

				s
tertiäres Butylbromid .	C_4H_9Br	m_{18^0} =	8,238	4,146

tertiäres $C_nH_{2n+1}Br = 4{,}146 + n\ 1{,}023 \quad (n \geqq 4)$

Aus diesen Reihenformeln ergeben sich die folgenden Beziehungen:

$C_nH_{2n+1}Cl$	iso oder secundäres — normales	= 0,090	$(n \geqq 3)$
"	tertiäres — normales	= 0,141	$(n \geqq 4)$
$C_nH_{2n+1}Br$	iso oder secundäres — normales	= 0,103	$(n \geqq 3)$
"	tertiäres — normales	= 0,325	$(n \geqq 4)$
$C_nH_{2n+1}J$	iso oder secundäres — normales	= 0,089	$(n \geqq 3)$

Und unter Ausschluss der beiden tertiären Reihen, für die zu wenige Beobachtungen vorliegen:

normale Reihen	Br—Cl = 1,846
iso und secundäre Reihen	Br—Cl = 1,859
	Mittel 1,852

normale Reihen	J—Cl = 6,035
iso und secundäre Reihen	J—Cl = 6,034
	Mittel 6,034

Br—Cl = 1,852 J—Cl = 6,034 $(n \geqq 2)$

[1]) Hiernach müsste also z. B. das secundäre Butylchlorid die gleiche moleculare Drehung wie das Isobutylchlorid besitzen; directe experimentelle Vergleichungen derart sind jedoch bisher noch nicht ausgeführt worden.

Wir erhalten demnach das auffallende und bis jetzt noch nicht aufgeklärte Resultat, dass diese Differenzen Submultipla derjenigen sind, die wir in §. 7 für anorganische Verbindungen gefunden haben. Dort ergab sich $Br - Cl = 4{,}05$ und $J - Cl = 14{,}24$, also 2,19 resp. 2,36 mal grössere Werthe. Wie gesagt, hat man für diese eigenthümliche Erscheinung bisher keine Gründe anzugeben vermocht.

Es scheint sehr unvortheilhaft zu sein, im Gebiete der organischen Verbindungen für die einzelnen Elemente Atomrotationen berechnen zu wollen, da den Elementen je nach ihrer Bindungsweise deutlich eine verschiedene Atomrotation zukommt und somit naturgemäss die ganze Berechnung der Atomrotationen eine völlig willkürliche wird, weil man ja nach Belieben diejenigen Elemente herausgreifen kann, deren Rotationen als constant betrachtet werden sollen. Da überdies bei den organischen Körpern eine Berechnung der Atomrotationen nicht mehr lehrt, als man bereits aus den Differenzwerthen weiss, und die ganze Betrachtungsweise nur erschwert werden würde, so soll im Folgenden von der Berechnung einzelner Atomrotationen Abstand genommen werden.

Polychloride, Bromide, Jodide der gesättigten Kohlenwasserstoffe.

Bichloride.

Methylenchlorid, CH_2Cl_2	m_{12^0} =	4,313
Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2 = CH_2Cl{-}CH_2Cl$	m_{14^0} =	5,485
Aethylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2 = CH_3{-}CHCl_2$	m_{14^0} =	5,335
Chloracetol, $C_3H_6Cl_2 = CH_3{-}CCl_2{-}CH_3$	m_{16^0} =	6,344

Trichloride.

Chloroform, $CHCl_3$	m_{15^0} =	5,559
Monochloräthylenchlorid, $C_2H_3Cl_3 = CH_2Cl{-}CHCl_2$	m_{17^0} =	6,796
Methylchloroform, $C_2H_3Cl_3 = CH_3{-}CCl_3$	m_{18^0} =	6,740
Trichlorhydrin, $C_3H_5Cl_3 = CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_2Cl$	m_{22^0} =	7,897

Tetrachloride.

Kohlenstofftetrachlorid, CCl_4	m_{25^0} =	6,582

Bibromide.

Methylenbromid, CH_2Br_2	m_{16^0} =	8,110
Aethylenbromid, $C_2H_4Br_2 = CH_2Br{-}CH_2Br$	m_{15^0} =	9,700
Aethylidenbromid, $C_2H_4Br_2 = CH_3{-}CHBr_2$	$m_?$ =	9,100
Bromacetol, $C_3H_6Br_2 = CH_3{-}CBr_2{-}CH_3$	m_{21^0} =	10,137
Propylenbromid, $C_3H_6Br_2 = CH_3{-}CHBr{-}CH_2Br$	m_{15^0} =	10,820
Trimethylenbromid, $C_3H_6Br_2 = CH_2Br{-}CH_2{-}CH_2Br$	m_{20^0} =	10,341
Isobutylenbromid, $C_4H_8Br_2 = (CH_3)_2{=}CBr{-}CH_2Br$	m_{14^0} =	11,890
Isoamylenbromid, $C_5H_{10}Br_2 = (CH_3)_2{=}CH{-}CHBr{-}CH_2Br$	m_{13^0} =	12,947

Tribromide.

Bromoform, $CHBr_3$	$m_{18^0} = 11{,}626$
Monobromäthylenbromid, $C_2H_3Br_3 = CH_2Br{-}CHBr_2$	$m_{12^0} = 12{,}897$
Tribromhydrin, $C_3H_5Br_3 = CH_2Br{-}CHBr{-}CH_2Br$	$m_{17^0} = 14{,}068$

Bijodide.

Methylenjodid, CH_2J_2	$m_{15^0} = 18{,}827$
Bromäthylendichlorid, $C_2H_3Cl_2Br$	$m_{22^0} = 10{,}995$

Einfluss der Einführung von Methyl.

Wir haben hier die folgenden ähnlich constituirten Körper zum Vergleich:

		Diff. f. CH_2
Methylenchlorid	4,313	
		1,022
Aethylidenchlorid	5,335	
		1,009
Chloracetol	6,344	
Chloroform	5,559	
		1,181
Methylchloroform	6,740	
Methylenbromid	8,110	
		0,990
Aethylidenbromid	9,100	
		1,037
Bromacetol	10,137	
Aethylenbromid	9,700	
		1,120
Propylenbromid	10,820	
	Mittel	1,060

Der Werth stimmt genügend mit 1,023 überein. Uebrigens darf z. B. die grosse Differenz von 1,181 zwischen Chloroform und Methylchloroform nicht überraschen, da es die ersten Glieder einer Reihe sind; bei Methylbromid und Aethylbromid betrug die Differenz sogar 1,207.

Ersatz von Chlor durch Brom und Jod.

		Br — Cl	
Methylenbromid	8,110		
		3,797 = 2 × 1,898	
Methylenchlorid	4,313		
Aethylenbromid	9,700		
		4,215 = 2 × 2,108	
Aethylenchlorid	5,485		
Aethylidenbromid	9,100		
		3,765 = 2 × 1,882	
Aethylidenchlorid	5,335		
Bromacetol	10,137		Mittel
		3,793 = 2 × 1,896	Br — Cl = 1,985
Chloracetol	6,344		
Bromoform	11,626		
		6,067 = 3 × 2,022	
Chloroform	5,559		
Monobromäthylenbromid . .	12,897		
		6,101 = 3 × 2,034	
Monochloräthylenchlorid . .	6,796		
Tribromhydrin	14,068		
		6,171 = 3 × 2,057	
Trichlorhydrin	7,897		

		Br—Cl
Bromäthylendichlorid	10,995	
Monochloräthylenchlorid	6,796	4,199
		J—Cl
Methylenjodid	18,827	
Methylenchlorid	4,313	14,514 = 2 × 7,257

Die Differenzwerthe sind ausnahmslos grösser als die für die Monohalogenderivate gefundenen. Ein besonders auffallendes Resultat giebt das Bromäthylendichlorid, nämlich Br — Cl = 4,199, d. i. noch etwas grösser als der für die anorganischen Verbindungen erhaltene Werth 4,05. Diese Resultate lehren, in wie starkem Maasse die magnetische Rotation von der molecularen Anordnung der Elemente abhängt, und welch grosser Vorsicht es bedarf, wenn aus der molecularen Drehung einer complicirt zusammengesetzten Verbindung auf ihre Constitution geschlossen werden soll.

Successive Einführung von Chlor, Brom und Jod.

		Cl—H	
Methylenchlorid	4,313		
Chloroform	5,559	1,246	$n = 1$
Kohlenstofftetrachlorid	6,582	1,023	
Aethylchlorid	4,039		
Aethylenchlorid	5,485	1,446	
Monochloräthylenchlorid	6,796	1,311	$n = 2$
Aethylidenchlorid	5,335		
Methylchloroform	6,740	1,405	
Isopropylchlorid	5,159		
Chloracetol	6,344	1,185	$n = 3$
Propylchlorid	5,056		
Trichlorhydrin	7,897	1,420	
	(Mittel	1,291)	

		Br—H	
Methylbromid	4,644		
Methylenbromid	8,110	3,466	$n = 1$
Bromoform	11,626	3,516	
Aethylbromid	5,851		
Aethylenbromid	9,700	3,849	$n = 2$
Monobromäthylenbromid	12,897	3,197	
Isopropylbromid	7,003		
Bromacetol	10,137	3,134	
Propylbromid	6,885		$n = 3$
Propylenbromid	10,820	3,935	
Tribromhydrin	14,068	3,248	

		Br—H	
Isobutylbromid	8,003	3,887	$n = 4$
Isobutylenbromid	11,890		

Isopentan	5,750	3,292	$n = 5$
Isoamylbromid	9,042	3,905	
Isoamylenbromid	12,947		
	(Mittel	3,543)	

		J—H	
Methyljodid	9,009	9,818	$n = 1$
Methylenjodid	18,827		

Aus diesen Werthen erkennt man, dass die successive Einführung der Halogene keine gleichartige Erhöhung der Rotation hervorruft, und dass diese Erhöhung in einigen Reihen allmählich kleiner, in anderen grösser wird. Dieses Resultat stand zu erwarten, nachdem wir schon gefunden hatten, dass die Differenzen Br—Cl und J—Cl so verschiedenartige Werthe besitzen. Auch eine gewisse Willkür lässt sich bei den obigen Vergleichen nicht umgehen; denn mit demselben Recht, mit dem z. B. zwischen Aethylbromid und Monobromäthylenbromid oben das Aethylenbromid eingeschaltet ist, könnte man auch das Aethylidenbromid als Zwischenglied betrachten und würde dann erhalten:

		Br—H
Aethylbromid	5,851	3,249
Aethylidenbromid	9,100	3,797
Monobromäthylenbromid	12,897	

oder auch

Propylbromid	6,885	3,456
(statt Propylenbromid) Trimethylenbromid	10,341	3,727
Tribromhydrin	14,068	

Aehnliches ist noch bei mehreren der obigen Vergleiche der Fall.

Halogenderivate der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Allylchlorid, $C_3H_5Cl = CH_2{=}CH{-}CH_2Cl$	$m_{20^0} =$	6,008
Monobromäthylen, $C_2H_3Br = CH_2{=}CHBr$	$m_{8^0} =$	6,220
β-Brompropylen, $C_3H_5Br = CH_3{-}CH{=}CHBr$	$m_{24^0} =$	7,295
Allylbromid, $C_3H_5Br = CH_2{=}CH{-}CH_2Br$	$m_{17^0} =$	8,221
Allyljodid, $C_3H_5J = CH_2{=}CH{-}CH_2J$	$m_{19^0} =$	12,788

Die ungesättigten Halogenderivate, welche untersucht worden sind, zeigen merkwürdige Differenzen in ihren molecularen Drehungen:

Monobromäthylen	6,220	$1,075 = CH_2$
β-Brompropylen	7,295	

		Diff. f. $-H_2$
Monobromäthylen	6,220	0,369
Aethylbromid	5,851	
β-Brompropylen	7,295	0,410
Propylbromid	6,885	

		Diff. f. —H_2
Allylchlorid	6,008	0,952
Propylchlorid	5,056	
Allylbromid	8,221	1,336
Propylbromid	6,885	
Allyljodid	12,788	1,708
Propyljodid	11,080	

Allylbromid	8,221	**2,213 = Br—Cl**
Allylchlorid	6,008	**6,780 = J—Cl**
Allyljodid	12,788	

Man bemerkt, dass zwar die ungesättigten Körper wieder ein grösseres Drehungsvermögen als die normalen Halogenverbindungen besitzen, dass jedoch die Differenzen von sehr verschiedenem Werthe sind.

11. Alkohole[1]). Zur Berechnung der Reihenconstanten der einwerthigen Alkohole liegen die folgenden Beobachtungen vor:

		s
Methylalkohol, CH_4O	$m_{19^0} = 1,640$	(0,617)
Aethylalkohol[2]), C_2H_6O	$m_{17^0} = 2,780$	0,734
Propylalkohol, C_3H_8O	$m_{16^0} = 3,768$	0,699
Heptylalkohol, $C_7H_{16}O$	$m_{13^0} = 7,850$	0,689
Octylalkohol, $C_8H_{18}O$	$m_{20^0} = 8,880$	0,696
	Mittel	0,704

normaler $C_nH_{2n+2}O = 0,704 + n\ 1,023 \quad (n \gtreqless 2)$

		s
Isopropylalkohol, C_3H_8O	$m_{18^0} = 4,019$	0,950
Isobutylalkohol, $C_4H_{10}O$	$m_{18^0} = 4,936$	0,844
Isoamylalkohol, $C_5H_{12}O$	$m_{19^0} = 5,959$	0,844
secundärer Octylalkohol, $C_8H_{18}O$	$m_{12^0} = 9,004$	0,820
	Mittel	0,864

iso und secundärer $C_nH_{2n+2}O = 0,864 + n\ 1,023 \quad (n \gtreqless 3)$

		s
tertiärer Butylalkohol, $C_4H_{10}O$	$m_{24^0} = 5,122$	1,030
tertiärer Amylalkohol, Aethyldimethylcarbinol, $C_5H_{12}O$	$m_{19^0} = 5,987$	0,872
	Mittel	0,951

tertiärer $C_nH_{2n+2}O = 0,951 + n\ 1,023 \quad (n \gtreqless 4)$

$C_nH_{2n+2}O$ | **iso oder secundärer — normaler** $= 0,160 \quad (n \gtreqless 3)$
„ **tertiärer — normaler** $= 0,247 \quad (n \gtreqless 4)$

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **45**, 421 (1884). — [2]) Schönrock [Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 753 (1893); **16**, 29 (1895)] erhielt für drei verschiedene Proben die Werthe $m_{24^0} = 2,735$, $m_{16^0} = 2,750$ und $m_{16^0} = 2,743$, im Mittel $m_{19^0} = 2,743$, der die Reihenconstante $s = 0,697$ liefert.

Von den mehrwerthigen Alkoholen sind die folgenden untersucht worden:

Aethylenglycol, $C_2H_6O_2 = CH_2(OH)^-CH_2(OH)$ . .	m_{15^0}	$= 2{,}943$
Pinakon, $C_6H_{14}O_2 = (CH_3)_2{}^=C(OH)^-C(OH)^=(CH_3)_2$	m_{23^0}	$= 7{,}245$
Glycerin, $C_3H_8O_3 = CH_2(OH)^-CH(OH)^-CH_2(OH)$.	m_{16^0}	$= 4{,}111$

Pinakon	7,245
Aethylenglycol	2,943

Diff. $4{,}302 = 4 \times 1{,}076 = 4\,CH_2$

		(OH)–H
Aethylalkohol	2,780	0,163
Aethylenglycol	2,943	
Propylalkohol	3,768	$0{,}343 = 2 \times 0{,}172$
Glycerin	4,111	
Diisopropyl	6,784	$0{,}461 = 2 \times 0{,}230$
Pinakon	7,245	
Isopentan	5,750	0,209
Isoamylalkohol	5,959	
Heptan	7,669	0,181
Heptylalkohol	7,850	
Octan	8,722	0,158
Octylalkohol	8,880	
	Mittel	0,186 = (OH)–H

Dieser Einfluss des Ersatzes von Wasserstoff durch Hydroxyl ist jedoch nicht als vollkommen constant zu betrachten, denn die Differenzwerthe schwanken, in Procenten ausgedrückt, ebenso stark, wie es beim Ersatz durch die Halogene (§. 10) der Fall war.

Der einzige bisher untersuchte ungesättigte Alkohol ist der

Allylalkohol, $C_3H_6O = CH_2{}^=CH^-CH_2(OH)$. . $m_{18^0} = 4{,}682$

		Diff. f. $-H_2$
Allylalkohol	4,682	0,914
Propylalkohol	3,768	

Also auch hier hat der ungesättigte Alkohol wieder eine grössere Drehung als der gesättigte.

12. Aether der Alkohole. Geprüft wurden bis jetzt die folgenden Aether[1]):

Aethyläther . .	$C_4H_{10}O$	$= C_2H_5{}^-O^-C_2H_5$	$m_{20^0} = 4{,}777$
Isoamyläther .	$C_{10}H_{22}O$	$= C_5H_{11}{}^-O^-C_5H_{11}$	$m_{16^0} = 11{,}168$
Aethylenoxyd .	C_2H_4O	$= \begin{matrix} CH_2 \\ \mid \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>O$	$m_{8^0} = 1{,}935$
Dimethylacetal.	$C_4H_{10}O_2$	$= CH_3{}^-CH<\begin{matrix} O^-CH_3 \\ O^-CH_3 \end{matrix}$	$m_{16^0} = 4{,}647$
Acetal	$C_6H_{14}O_2$	$= CH_3{}^-CH<\begin{matrix} O^-C_2H_5 \\ O^-C_2H_5 \end{matrix}$	$m_{16^0} = 6{,}968$

1) Perkin, Journ. Chem. Soc. 45, 421 (1884); 63, 488 (1893).

Sie liefern die folgenden Beziehungen:

Aethyläther . . . . . $C_4H_{10}O$ $m = 4{,}777$ $s = 0{,}685$

$$\text{normaler } C_nH_{2n+2}O = 0{,}685 + n\,1{,}023 \quad (n \gtreqless 4)$$

Isoamyläther . . . . $C_{10}H_{22}O$ $m = 11{,}168$ $s = 0{,}938$

$$\text{iso } C_nH_{2n+2}O = 0{,}938 + n\,1{,}023 \quad (n \gtreqless 8)$$

$$C_nH_{2n+2}O \mid \text{iso} - \text{normaler} = 0{,}253 \quad (n \gtreqless 8)$$

Diese Differenz ist, da die Isoäther die Isoconstitution zweimal enthalten, fast doppelt so gross wie die entsprechende bei den Alkoholen (§. 11), die 0,160 beträgt.

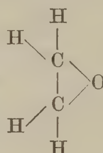
Vergleicht man die Drehung von 2 Mol. Aethylalkohol und 1 Mol. Aethyläther oder von 2 Mol. Isoamylalkohol und 1 Mol. Isoamyläther, so ergiebt sich für die Aenderung der Drehung, die dem Austritt einer Molekel Wasser entspricht, praktisch derselbe Werth:

2 Mol. Aethylalkohol . . .	5,560	2 Mol. Isoamylalkohol . .	11,918
Aethyläther	4,777	Isoamyläther	11,168
Diff.	0,783	Diff.	0,750

In derselben Beziehung steht das Aethylenoxyd zu dem Aethylenglycol; die Differenz der Drehungen beträgt aber:

Aethylenglycol	2,943
Aethylenoxyd	1,935
Diff.	1,008

d. h. sie ist gleich der Drehung einer Molekel Wasser. Es dürfte dies wohl in der geschlossenen ringförmigen Constitution des Aethylenoxyds seine Erklärung finden:

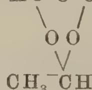


Die beiden Acetale besitzen eine grosse Drehungsdifferenz:

Acetal	6,968
Dimethylacetal	4,647
Diff.	$2{,}321 = 2 \times 1{,}160 = 2CH_2$

13. Aldehyde [1]).

Aethylaldehyd, $C_2H_4O = CH_3{-}CHO$	$m_{16^0} = 2{,}385$
Propylaldehyd, $C_3H_6O = CH_3{-}CH_2{-}CHO$	$m_{14^0} = 3{,}332$
Isobutylaldehyd, $C_4H_8O = (CH_3)_2{=}CH{-}CHO$ . . .	$m_{19^0} = 4{,}321$
Isovaleraldehyd, $C_5H_{10}O = (CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CHO$	$m_{13^0} = 5{,}487$
Oenanthaldehyd, $C_7H_{14}O = CH_3{-}[CH_2]_5{-}CHO$ . .	$m_{16^0} = 7{,}422$
Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3 = CH_3{-}HC{-}O{-}CH{-}CH_3$ . .	$m_{17^0} = 6{,}662$



[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 45, 421 (1884); 51, 808 (1887).

		s
Aethylaldehyd, C_2H_4O	$m = 2,385$	(0,339)
Propylaldehyd, C_3H_6O	$m = 3,332$	0,263
Oenanthaldehyd, $C_7H_{14}O$	$m = 7,422$	0,261
	Mittel	0,262

$$\text{normales } C_nH_{2n}O = 0,262 + n\,1,023 \quad (n \gtreqless 3)$$

		s
Isobutylaldehyd, C_4H_8O	$m = 4,321$	(0,229)
Isovaleraldehyd, $C_5H_{10}O$	$m = 5,487$	0,372

$$\text{iso } C_nH_{2n}O = 0,372 + n\,1,023 \quad (n \gtreqless 5)$$

$$C_nH_{2n}O \,|\, \text{iso} - \text{normales} = 0,110 \quad (n \gtreqless 5)$$

Das durch Polymerisation dreier Molecüle Aethylaldehyd entstehende Paraldehyd hat eine um 0,493 kleinere moleculare Drehung, als der Drehung von 3 Mol. Aethylaldehyd (7,155) entspricht. Im Gegensatz zu den Quecksilber-Doppelsalzen (§. 8), wo die Drehung vergrössert wurde, hat sich hier bei der chemischen Zusammenlagerung der Molecüle die Rotation verringert. Es sei noch darauf hingewiesen, dass das Paraldehyd analog dem ihm in der ringförmigen Constitution sehr ähnlichen Aethylenoxyd (§. 12) eine verhältnissmässig kleine Drehung besitzt.

Der Einfluss des Ersatzes von zwei Atomen Wasserstoff durch ein Atom Sauerstoff kann durch die folgenden Vergleiche erkannt werden:

		$O-H_2$
Isopentan	5,750	— 0,263
Isovaleraldehyd	5,487	
Heptan	7,669	— 0,247
Oenanthaldehyd	7,422	
	Mittel	— 0,255 = $O-H_2$

Hier zeigt sich also eine bedeutende Verringerung der molecularen Drehung.

Bekanntlich findet beim Mischen des Aethylaldehyds mit Wasser eine beträchtliche Temperaturerhöhung statt, wobei chemische Umsetzungen nicht ausgeschlossen sind. Perkin untersuchte daher ein Gemisch von Aethylaldehyd und Wasser in äquimolecularen Mengen (C_2H_4O, H_2O) auf seine magnetische Drehung hin und fand $m_{16^0} = 3,324$, während eine einfache Addition der molecularen Drehungen den Werth $C_2H_4O + H_2O = 3,385$ liefert. Hiernach kann sich also nur eine geringe Menge chemisch umgesetzt haben, vielleicht unter Bildung von Aethylidenglycol, $CH_3{-}CH(OH)_2$, da der mit letzterem isomere Aethylenglycol (§. 11) die moleculare Drehung $m = 2,943$ besitzt.

14. Ketone. Von den Ketonen sollen an dieser Stelle nur die Monoketone[1]) besprochen werden.

---

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **45**, 421 (1884); **53**, 561 (1888); **69**, 1025 (1896). Schönrock, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 753 (1893).

Aceton, $C_3H_6O = CH_3{-}CO{-}CH_3$	$m_{15^0} = 3{,}514$
Methylpropylketon, $C_5H_{10}O = CH_3{-}CO{-}C_3H_7$ . .	$m_{16^0} = 5{,}499$
Diäthylketon, $C_5H_{10}O = C_2H_5{-}CO{-}C_2H_5$	$m_{21^0} = 5{,}434$
Dipropylketon, $C_7H_{14}O = C_3H_7{-}CO{-}C_3H_7$	$m_{15^0} = 7{,}471$
Mesityloxyd, $C_6H_{10}O = (CH_3)_2{=}C{=}CH{-}CO{-}CH_3$.	$m_{12^0} = 7{,}778$

		s
Aceton, C_3H_6O	$m = 3{,}514$	0,445
Methylpropylketon, $C_5H_{10}O$ . . .	$m = 5{,}499$	0,384
Diäthylketon, $C_5H_{10}O$	$m = 5{,}434$	0,319
Dipropylketon, $C_7H_{14}O$	$m = 7{,}471$	0,310
	Mittel	0,364

normales $C_nH_{2n}O = 0{,}364 + n\,1{,}023 \quad (n \gtreqless 3)$

Der Einfluss des Ersatzes von zwei Atomen Wasserstoff durch ein Atom Sauerstoff unter Bildung von Ketonen ergiebt sich folgendermaassen:

		O—H_2
Pentan	5,724	— 0,225
Methylpropylketon . . .	5,499	
Pentan	5,724	— 0,290
Diäthylketon	5,434	
Heptan	7,669	— 0,198
Dipropylketon	7,471	
	Mittel	**— 0,238 = O—H_2**

Ganz abnorm gestaltet sich dieser Einfluss beim Mesityloxyd. Dasselbe lässt sich zwar nicht mit dem Hexylen (§. 9) wegen der verschiedenartigen Constitution vergleichen, wohl aber mit dem untersuchten Amylen:

Amylen + 1,023	= 7,217
Mesityloxyd	7,778
Diff.	0,561 = O—H_2

Die Differenz ist also sehr viel grösser und noch dazu positiv, was zum Theil durch die sehr kleine Drehung des Amylens zu erklären ist. Dieses Beispiel zeigt recht deutlich, dass man die moleculare Drehung einer nur einigermaassen complicirt zusammengesetzten Verbindung mit voller Sicherheit nicht vorauszuberechnen vermag.

Um die Differenz der magnetischen Rotation gesättigter und ungesättigter Ketone zu bestimmen, müssen wir das Mesityloxyd als ungesättigtes Isoketon mit dem gesättigten Isoketon $C_6H_{12}O$ vergleichen. Die Drehung des letzteren lässt sich mit Hülfe der Reihenconstante der normalen Ketone und der Drehungsdifferenz zwischen den Iso- und normalen Aldehyden, die ja den Ketonen ähnlich constituirt sind, folgendermaassen berechnen:

normales $C_6H_{12}O = 0{,}364 + 6 \times 1{,}023$ . .	= 6,502
Einfluss der Isogruppe bei den Aldehyden . .	0,110
iso $C_6H_{12}O$	6,612
Mesityloxyd . . .	7,778
Diff.	**1,166 = — H_2**

ein Werth, der von der gleichen Grössenordnung ist, wie die bisher gefundenen Drehungsdifferenzen zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen.

15. Säuren [1]).

Einbasische gesättigte Säuren.

		s
Ameisensäure, CH_2O_2	$m_{21^0} = 1,671$	(0,648)
Essigsäure, $C_2H_4O_2$	$m_{21^0} = 2,525$	(0,479)
Propionsäure, $C_3H_6O_2$	$m_{20^0} = 3,462$	0,393
Buttersäure, $C_4H_8O_2$	$m_{19^0} = 4,472$	0,380
Valeriansäure, $C_5H_{10}O_2$	$m_{14^0} = 5,513$	0,398
Oenanthylsäure, $C_7H_{14}O_2$	$m_{14^0} = 7,552$	0,391
Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$	$m_{18^0} = 8,565$	0,381
Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$	$m_{20^0} = 9,590$	0,383
	Mittel	0,388

normale $C_nH_{2n}O_2 = 0{,}388 + n\,1{,}023$ $(n \gtreqless 3)$

		s
Isobuttersäure, $C_4H_8O_2$	$m_{18^0} = 4,479$	(0,387)
Isovaleriansäure, $C_5H_{10}O_2$	$m_{17^0} = 5,635$	0,520

iso $C_nH_{2n}O_2 = 0{,}520 + n\,1{,}023$ $(n \gtreqless 5)$

$C_nH_{2n}O_2$ | iso — normale $= 0{,}132$ $(n \gtreqless 5)$

Beachtenswerth ist, dass für Isobuttersäure und Isovaleriansäure die Reihenconstante verschieden ist, während z. B. die beiden entsprechenden, ganz analog constituirten Alkohole (§. 11) die gleiche Reihenconstante besitzen.

Von Interesse ist die Frage, ob moleculare Mischungen von Wasser mit den Fettsäuren, die bekanntlich durch ihre Dichten und ziemlich constante Siedepunkte ausgezeichnet sind, als dreiwerthige Alkohole oder physikalische Gemische aufzufassen sind. Im letzteren Falle würden sich die molecularen Drehungen des Wassers und der Säuren einfach addiren, so dass man z. B. für die Orthoameisensäure, Orthoessigsäure und Orthopropionsäure die folgenden Drehungen erwarten müsste:

$$CH_2O_2 + H_2O = 1{,}671 + 1{,}000 = 2{,}671$$
$$C_2H_4O_2 + H_2O = 2{,}525 + 1{,}000 = 3{,}525$$
$$C_3H_6O_2 + H_2O = 3{,}462 + 1{,}000 = 4{,}462$$

Hätten dagegen die Orthosäuren die Constitution dreiwerthiger Alkohole, so liessen sich ihre Drehungen folgendermaassen schätzen:

---

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **45**, 421 (1884); **49**, 205 (1886); **49**, 777 (1886); **53**, 561 (1888); **63**, 488 (1893).

Methylalkohol, CH_4O	1,640
$2 \times \{(OH)-H\}$ (§. 11)	0,372
$CH(OH)_3$ =	2,012

Aethylalkohol, C_2H_6O.	2,780
$2 \times \{(OH)-H\}$	0,372
$CH_3{-}C(OH)_3$ =	3,152

Propylalkohol, C_3H_8O	3,768
$2 \times \{(OH)-H\}$	0,372
$CH_3{-}CH_2{-}C(OH)_3$ =	4,140

Perkin beobachtete nun für die drei Orthosäuren die folgenden molecularen Drehungen:

Orthoameisensäure	$m_{20^0} = 2,666$
Orthoessigsäure	$m_{18^0} = 3,554$
Orthopropionsäure	$m_{19^0} = 4,512$

Hieraus folgt, dass die Orthosäuren nicht als chemische Verbindungen, sondern als einfache Hydrate zu betrachten sind und demgemäss in der Form $C_nH_{2n}O_2 + H_2O$ geschrieben werden müssen. Im Einklang hiermit stehen auch die mit Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure erhaltenen und bereits §. 4 besprochenen Resultate Humburg's.

Einbasische ungesättigte Säuren.

Allylessigsäure, $C_5H_8O_2 = CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$ . .	$m_{14^0} = 6,426$
Undecylensäure, $C_{11}H_{20}O_2 = CH_2{=}CH{-}[CH_2]_8{-}COOH$ . .	$m_{26^0} = 12,547$
Diallylessigsäure, $C_8H_{12}O_2 = (CH_2{=}CH{-}CH_2)_2{=}CH{-}COOH$	$m_{16^0} = 10,344$

Undecylensäure	12,547
Allylessigsäure	6,426
Diff.	$6,121 = 6 \times 1,020 = 6CH_2$

		Diff. f. $-H_2$
Allylessigsäure	6,426	0,913
Valeriansäure	5,513	
Undecylensäure	12,547	0,906
Undecylsäure (berechnet)	11,641	
Diallylessigsäure	10,344	$1,779 = 2 \times 0,890$
Caprylsäure	8,565	
	Mittel	$0,903 = -H_2$

Zweibasische Säuren.

Malonsäure, $C_3H_4O_4 = COOH{-}CH_2{-}COOH$	$m_{23^0} = 3,474$
Glutarsäure, $C_5H_8O_4 = COOH{-}[CH_2]_3{-}COOH$	$m_{15^0} = 5,482$
Maleïnsäure, $C_4H_4O_4 = COOH{-}CH{=}CH{-}COOH$	$m_{25^0} = 5,633$
Citraconsäure, $C_5H_6O_4 = COOH{-}C(CH_3){=}CH{-}COOH$ . . .	$m_{24^0} = 6,567$

		Diff. f. CH_2
Malonsäure	3,474	2,008 = 2 × 1,004
Glutarsäure	5,482	
Maleïnsäure	5,633	0,934
Citraconsäure	6,567	
		Diff. f. $-H_2$
Maleïnsäure	5,633	1,155
Bernsteinsäure (berechnet)	4,478	
Citraconsäure	6,567	1,085
Glutarsäure	5,482	
	Mittel	**1,120** = $-H_2$

Einfluss der Carboxylgruppe.

Dem Ersatz von drei Atomen Wasserstoff durch die Gruppe O(OH) entsprechen folgende Drehungsdifferenzen:

		O(OH) — H_3		
Pentan	5,724	— 0,211		
Valeriansäure	5,513		— 0,031	
Glutarsäure	5,482			
Isopentan	5,750	— 0,115		
Isovaleriansäure	5,635			
Hexan	6,666	— 0,140		
Capronsäure (berechnet)	6,526			
Isohexan	6,769	— 0,111		
Isocapronsäure (berechnet) . . .	6,658			
Heptan	7,669	— 0,117		
Oenanthylsäure	7,552			
Octan	8,722	— 0,157		
Caprylsäure	8,565			
Dekan	10,988	— 0,370		
Caprinsäure (berechnet)	10,618			
Amylen	6,194			+ 0,373 : 2
Citraconsäure	6,567			
Propionsäure	3,462		+ 0,012	
Malonsäure	3,474			
	Mittel	**— 0,174**	**— 0,010** = O(OH) — H_3	

Das Auftreten einer zweiten Carboxylgruppe hat demnach einen kleineren Einfluss auf die Drehung als die Bildung der ersten Carboxylgruppe. Die moleculare Drehung der Citraconsäure fällt ganz heraus, was aber zum Theil durch die abnorm kleine Drehung des Amylens bedingt sein dürfte.

Anhydride.

Essigsäureanhydrid, $C_4H_6O_3 = CH_3{-}CO{-}O{-}CO{-}CH_3$ . . . $m_?$ = 4,282
Propionsäureanhydrid, $C_6H_{10}O_3 = C_2H_5{-}CO{-}O{-}CO{-}C_2H_5$. $m_?$ = 6,185
Brenzweinsäureanhydrid, $C_5H_6O_3 = \begin{matrix}(CH_3)CH{-}CO \\ | \\ CH_2{-}CO\end{matrix} \!>\! O$ . . m_{12^0} = 4,764
Maleïnsäureanhydrid, $C_4H_2O_3 = \begin{matrix}CH{-}CO \\ \| \\ CH{-}CO\end{matrix} \!>\! O$ . . . . . . m_{14^0} = 4,545
Citraconsäureanhydrid, $C_5H_4O_3 = \begin{matrix}(CH_3)C{-}CO \\ \| \\ HC{-}CO\end{matrix} \!>\! O$ . . . . m_{17^0} = 5,540

Für die Drehungsänderung, die dem Austritt einer Molekel Wasser entspricht, ergeben sich folgende Werthe:

2 Mol. Essigsäure . . .	5,050	2 Mol. Propionsäure . .	6,924
Essigsäureanhydrid . . .	4,282	Propionsäureanhydrid . .	6,185
Diff.	0,768	Diff.	0,739
Maleïnsäure	5,633	Citraconsäure	6,567
Maleïnsäureanhydrid . .	4,545	Citraconsäureanhydrid .	5,540
Diff.	1,088	Diff.	1,027

Vergleicht man diese Differenzen mit denjenigen, die wir in §. 12 für die Aether der Alkohole gefunden haben, so erkennt man, dass Essigsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid die gleichen Werthe wie Aethyläther und Isoamyläther liefern, und dass sich für Maleïnsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid Differenzen ergeben, die mit der für das Aethylenoxyd gefundenen übereinstimmen, ein Resultat, das zu erwarten war, weil Maleïnsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid wie das Aethylenoxyd eine geschlossene ringförmige Constitution besitzen.

Das Brenzweinsäureanhydrid hat dagegen als ringförmig constituirte Verbindung eine abnorm grosse Drehung. Da die Brenzweinsäure bisher noch nicht geprüft worden ist, so ist zwar ein directer Vergleich nicht möglich; jedoch dürfte ihre Drehung von der der isomeren Glutarsäure nur wenig differiren, weil die Aethylester der beiden Säuren identische Drehungen besitzen (s. §. 16). Der Vergleich mit der Glutarsäure liefert nun folgende kleine Differenz:

Glutarsäure	5,482
Brenzweinsäureanhydrid	4,764
Diff.	0,718

Dass die Drehung des Brenzweinsäureanhydrids ungewöhnlich gross ist, lehrt auch folgende Betrachtung. Vergleicht man seine Drehung mit derjenigen des ungesättigten, im Uebrigen aber ihm vollkommen analog constituirten Citraconsäureanhydrids:

Citraconsäureanhydrid	5,540
Brenzweinsäureanhydrid	4,764
Diff.	0,776 = $-H_2$,

so ergiebt sich für $-H_2$ ein um 0,344 kleinerer Werth, als wir bei den zweibasischen Säuren gefunden hatten (1,120). Es wäre daher wünschens-

werth, dass ausser der Bestimmung der molecularen Drehung der Brenzweinsäure auch das Brenzweinsäureanhydrid einer nochmaligen Prüfung unterzogen würde.

Um ein Beispiel zu geben, mit welchem Grade der Annäherung man zuweilen die moleculare Drehung einer Substanz im Voraus zu schätzen vermag, werde noch die Drehung des Essigsäureanhydrids berechnet. Wir gehen zu dem Zwecke vom Aethyläther aus, in dem nur die vier Wasserstoffatome der beiden Gruppen CH_2 durch zwei Sauerstoffatome zu ersetzen sind, damit Essigsäureanhydrid entsteht; für $O—H_2$ muss daher der bei den Ketonen gefundene Werth genommen werden:

Aethyläther	4,777
$2 \times (O-H_2)$	— 0,476
Essigsäureanhydrid	4,301

Gefunden wurde 4,282.

16. Ester der Fettsäuren [1]. Da die Ameisensäure und Essigsäure keine normalen Reihenconstanten besitzen, so müssen ihre Ester einer gesonderten Betrachtung unterzogen werden.

Ameisensaure Ester.

				s
Ameisensaures Methyl,	$C_2H_4O_2$ . . .	m_{16^0} =	2,495	0,449
„ Aethyl,	$C_3H_6O_2$ . . .	m_{19^0} =	3,564	0,495
„ Propyl,	$C_4H_8O_2$ . . .	m_{23^0} =	4,534	0,442
			Mittel	0,462

Ameisensaure Ester, $C_nH_{2n}O_2 = 0{,}462 + n\,1{,}023 \quad (n \gtreqless 2)$

Essigsaure Ester.

				s
Essigsaures Methyl,	$C_3H_6O_2$	m_{22^0} =	3,362	(0,293)
„ Aethyl,	$C_4H_8O_2$	m_{14^0} =	4,462	0,370
„ Propyl,	$C_5H_{10}O_2$	m_{15^0} =	5,487	0,372
„ Octyl,	$C_{10}H_{20}O_2$	m_{16^0} =	10,601	0,371
„ Cetyl,	$C_{18}H_{36}O_2$	m_{21^0} =	18,772	0,358
			Mittel	0,368

Essigsaure Ester, $C_nH_{2n}O_2 = 0{,}368 + n\,1{,}023 \quad (n > 4)$

				s
Essigsaures Isobutyl,	$C_6H_{12}O_2$	m_{10^0} =	6,623	0,485

Essigsaure Isoester, $C_nH_{2n}O_2 = 0{,}485 + n\,1{,}023 \quad (n \gtreqless 6)$

Essigsaure Ester, $C_nH_{2n}O_2$ | iso — normale $= 0{,}117 \quad (n \gtreqless 6)$

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **45**, 421 (1884); **49**, 205 (1886); **51**, 362 (1887); **53**, 561 (1888).

Methylester.

			s
Essigsaures Methyl,	$C_3H_6O_2$	$m_{22^0} = 3{,}362$	0,293
Buttersaures „	$C_5H_{10}O_2$	$m_{16^0} = 5{,}387$	0,272
		Mittel	0,282

Methylester, $C_nH_{2n}O_2 = 0{,}282 + n\,1{,}023 \quad (n \gtreqless 3)$

Ester der einbasischen gesättigten Säuren.

			s
Propionsaures Aethyl,	$C_5H_{10}O_2$	$m_{16^0} = 5{,}452$	0,337
„ Propyl,	$C_6H_{12}O_2$	$m_{21^0} = 6{,}429$	0,291
Buttersaures Aethyl,	$C_6H_{12}O_2$	$m_{16^0} = 6{,}477$	0,339
Capronsaures „	$C_8H_{16}O_2$	$m_{17^0} = 8{,}509$	0,325
Oenanthylsaures „	$C_9H_{18}O_2$	$m_{15^0} = 9{,}541$	0,334
Pelargonsaures „	$C_{11}H_{22}O_2$	$m_{18^0} = 11{,}571$	0,318
Oenanthylsaures Heptyl,	$C_{14}H_{28}O_2$	$m_{14^0} = 14{,}655$	0,333
		Mittel	0,325

normale Ester, $C_nH_{2n}O_2 = 0{,}325 + n\,1{,}023 \quad (n \gtreqless 5)$

			s
Isobuttersaures Aethyl,	$C_6H_{12}O_2$	$m_{22^0} = 6{,}479$	(0,341)
Propionsaures Isopropyl,	$C_6H_{12}O_2$	$m_{14^0} = 6{,}595$	0,457
Isovaleriansaures Aethyl,	$C_7H_{14}O_2$	$m_{18^0} = 7{,}615$	0,454
		Mittel	0,456

mit Ausschluss der isobuttersauren Ester

Isoester, $C_nH_{2n}O_2 = 0{,}456 + n\,1{,}023 \quad (n \gtreqless 6)$

Ester, $C_nH_{2n}O_2$ | iso — normale $= 0{,}131 \quad (n \gtreqless 6)$.

Ester mit mehrwerthigen Alkoholen.

Essigsaures Aethylenglycol,

$C_6H_{10}O_4 = CH_2(O{-}CO{-}CH_3){-}CH_2(O{-}CO{-}CH_3)$ . . . $m_{18^0} = 6{,}454$

Propionsaures Aethylenglycol,

$C_8H_{14}O_4 = CH_2(O{-}CO{-}C_2H_5){-}CH_2(O{-}CO{-}C_2H_5)$ . . $m_{21^0} = 8{,}318$

Vergleiche mit diesen Verbindungen folgen später.

Ester der einbasischen ungesättigten Säuren.

Crotonsaures Aethyl, $C_6H_{10}O_2 = CH_3{-}CH{=}CH{-}CO{-}O{-}C_2H_5$ . . $m_{24^0} = 7{,}589$

Undecylensaures „ $C_{13}H_{24}O_2 = CH_2{=}CH{-}[CH_2]_8{-}CO{-}O{-}C_2H_5$ $m_{21^0} = 14{,}530$

Oelsaures „ $C_{20}H_{38}O_2 = CH_3{-}[CH_2]_7{-}CH{=}CH{-}[CH_2]_7{-}CO{-}O{-}C_2H_5$

$m_{15^0} = 21{,}909$

			s
Crotonsaures Aethyl,	$C_6H_{10}O_2$	$m = 7{,}589$	1,451
Oelsaures „	$C_{20}H_{38}O_2$	$m = 21{,}909$	1,449
		Mittel	1,450

normale Aethylidenester, d. h. die Gruppe $^-CH^=CH^-$ enthaltende Ester, $C_nH_{2n-2}O_2 = 1{,}450 + n\,1{,}023$ ($n \geqq 6$)

			s
Undecylensaures Aethyl,	$C_{13}H_{24}O_2$	$m = 14{,}530$	1,231

normale Allylester, d. h. das Radical $CH_2{}^=CH^-CH_2{}^-$ enthaltende Ester, $C_nH_{2n-2}O_2 = 1{,}231 + n\,1{,}023$ ($n \geqq 6$).

Ester der zweibasischen gesättigten Säuren.

			s
Oxalsaures Aethyl,	$C_6H_{10}O_4$	$m_{13^0} = 6{,}654$	(0,516)
Malonsaures Methyl,	$C_5H_8O_4$	$m_{17^0} = 5{,}280$	(0,165)
„ Aethyl,	$C_7H_{12}O_4$ . . .	$m_{14^0} = 7{,}410$	(0,249)
Bernsteinsaures Methyl,	$C_6H_{10}O_4$	$m_{18^0} = 6{,}232$	(0,094)
„ Aethyl,	$C_8H_{14}O_4$	$m_{18^0} = 8{,}380$	0,196
„ Propyl,	$C_{10}H_{18}O_4$ . . .	$m_{11^0} = 10{,}363$	0,133
Glutarsaures Aethyl,	$C_9H_{16}O_4$	$m_{12^0} = 9{,}356$	0,149
(Brenzweinsaures Aethyl),	$C_9H_{16}O_4$	$m_{17^0} = 9{,}347$	0,140
Korksaures „	$C_{12}H_{22}O_4$ . . .	$m_{14^0} = 12{,}461$	0,185
Sebacinsaures „	$C_{14}H_{26}O_4$ . . .	$m_{11^0} = 14{,}459$	0,137
		Mittel	0,157

mit Ausschluss der Oxalsauren, Malonsauren und Methylester, normale Ester, $C_nH_{2n-2}O_4 = 0{,}157 + n\,1{,}023$ ($n \geqq 8$)

Bernsteinsaures Isobutyl, $C_{12}H_{22}O_4$	$m_{14^0} =$	12,707
„ Butyl (berechnet)		12,433
	2 Isogruppen	0,274
	Isogruppe =	**0,137**

Ester der zweibasischen ungesättigten Säuren.

Maleïnsaures Aethyl,	$C_8H_{12}O_4$	$= \begin{matrix} H^-C^-C_3H_5O_2 \\ \Vert \\ H^-C^-C_3H_5O_2 \end{matrix}$	$m_{15^0} = 9{,}625$
Fumarsaures „	$C_8H_{12}O_4$	$= \begin{matrix} C_3H_5O_2{}^-C^-H \\ \Vert \\ H^-C^-C_3H_5O_2 \end{matrix}$	$m_{13^0} = 10{,}116$
Itaconsaures „	$C_9H_{14}O_4$	$= \begin{matrix} CH_2{}^=C^-C_3H_5O_2 \\ \vert \\ H_2{}^=C^-C_3H_5O_2 \end{matrix}$	$m_{18^0} = 10{,}467$
Citraconsaures „	$C_9H_{14}O_4$	$= \begin{matrix} CH_3{}^-C^-C_3H_5O_2 \\ \Vert \\ H^-C^-C_3H_5O_2 \end{matrix}$	$m_{18^0} = 10{,}517$
Mesaconsaures „	$C_9H_{14}O_4$	$= \begin{matrix} C_3H_5O_2{}^-C^-CH_3 \\ \Vert \\ H^-C^-C_3H_5O_2 \end{matrix}$	$m_{16^0} = 11{,}233$
Citraconsaures Methyl,	$C_7H_{10}O_4$	. . . .	$m_{13^0} = 8{,}364$
Mesaconsaures „	$C_7H_{10}O_4$	. . . .	$m_{14^0} = 9{,}061$

Von besonderem Interesse sind Vergleiche der stereoisomeren Verbindungen unter einander:

Fumarsaures Aethyl	10,116		
Maleïnsaures „	9,625		
Diff.		0,491	
Mesaconsaures Aethyl	11,233		
Citraconsaures „	10,517		
Diff.		0,716	Mittel 0,706
Mesaconsaures Methyl . . .	9,061		
Citraconsaures „ . . .	8,364		
Diff.		0,697	

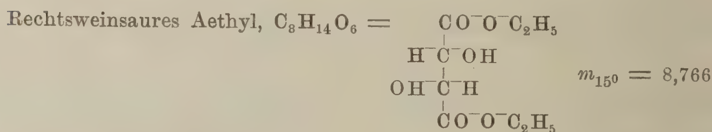
Die stereoisomeren Ester besitzen also eine beträchtliche Drehungsdifferenz. Weitere Beziehungen folgen später.

Ester der Derivate der Malonsäure.

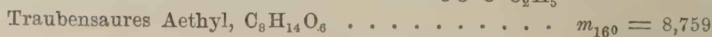
Methylmalonsaures Aethyl,	$C_8H_{14}O_4 = CH_3{-}CH(C_3H_5O_2)_2$	m_{18^0} =	8,326
Aethylmalonsaures „	$C_9H_{16}O_4 = C_2H_5{-}CH(C_3H_5O_2)_2$ . . .	m_{16^0} =	9,272
Dimethylmalonsaures „	$C_9H_{16}O_4 = (CH_3)_2C(C_3H_5O_2)_2$	m_{14^0} =	9,268
Propylmalonsaures „	$C_{10}H_{18}O_4 = C_3H_7{-}CH(C_3H_5O_2)_2$ . . .	m_{18^0} =	10,367
Isopropylmalonsaures „	$C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH{-}CH(C_3H_5O_2)_2$.	m_{17^0} =	10,482
Diäthylmalonsaures „	$C_{11}H_{20}O_4 = (C_2H_5)_2C(C_3H_5O_2)_2$	m_{19^0} =	11,197
Allylmalonsaures „	$C_{10}H_{16}O_4 = CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(C_3H_5O_2)_2$	m_{14^0} =	11,281
Diallylmalonsaures „	$C_{13}H_{20}O_4 = (CH_2{=}CH{-}CH_2)_2C(C_3H_5O_2)_2$	m_{14^0} =	15,025

Vergleiche mit einigen dieser Verbindungen folgen später. Ausgiebigere Vergleiche sind erst möglich, wenn auch die Ester der Derivate anderer Säuren in entsprechender Weise untersucht worden sind (s. §. 19).

Ester der zweibasischen Oxysäuren.


Rechtsweinsaures Aethyl, $C_8H_{14}O_6$ =

$$\begin{array}{c} CO{-}O{-}C_2H_5 \\ | \\ H{-}C{-}OH \\ | \\ OH{-}C{-}H \\ | \\ CO{-}O{-}C_2H_5 \end{array} \qquad m_{15^0} = 8{,}766$$


Traubensaures Aethyl, $C_8H_{14}O_6$ . . . . m_{16^0} = 8,759

Da der als Verbindung von rechts- und linksweinsaurem Aethyl aufzufassende traubensaure Ester die gleiche moleculare Drehung wie der rechtsweinsaure besitzt, so muss auch der linksweinsaure dieselbe Drehung haben. Die beiden stereoisomeren rechts- und linksweinsauren Ester stimmen also, wie in allen anderen physikalischen Eigenschaften — abgesehen von der Hemiëdrie und dem Vorzeichen des optischen Drehungsvermögens — so auch in ihren elektromagnetischen Drehungen vollkommen überein. Im Gegensatze hierzu besassen die stereoisomeren Ester der zweibasischen ungesättigten Säuren, die sich auch in ihren sonstigen physikalischen Eigenschaften unterscheiden, ungleiche moleculare Drehungen. Ein weiteres Eindringen mit Hülfe der elektromagnetischen Drehung in das Gebiet der stereochemischen Isomerie dürfte sicherlich noch recht interessante Resultate zu Tage fördern.

Die Drehung des rechtsweinsauren Aethyls lässt sich folgendermaassen im Voraus berechnen:

Bernsteinsaures Aethyl, $C_3H_5O_2{}^-CH_2{}^-CH_2{}^-C_3H_5O_2$	8,380
2 × {(OH)—H} (§. 11)	0,372
Rechtsweinsaures Aethyl, $C_3H_5O_2{}^-CHOH{}^-CHOH{}^-C_3H_5O_2$ . . .	8,752

Gefunden wurde 8,766, also eine recht gute Uebereinstimmung.

Drehungsdifferenz gesättigter und ungesättigter Ester.

Wir betrachten zunächst die das Radical $CH_2{}^=CH{}^-CH_2{}^-$ enthaltenden Ester:

			Diff. f. — H_2
Undecylensaures Aethyl	. . . . .	14,530	0,906
Undecylsaures „	(berechn.)	13,624	
Allylmalonsaures „	. . . . .	11,281	0,914
Propylmalonsaures „	. . . . .	10,367	
		Mittel	0,910 = — H_2

In ähnlicher Weise lieferten früher der Allylalkohol (§. 11) den Werth 0,914 und die Allylsäuren (§. 15) den Mittelwerth 0,903. **In der Regel besitzen daher die Allylverbindungen eine um 0,909 grössere Drehung als die entsprechenden gesättigten Körper.**

Für die übrigen ungesättigten Ester, die zumeist die Gruppe $^-CH{}^=CH{}^-$ enthalten, ergeben sich die folgenden Werthe:

			Diff. f. — H_2
Crotonsaures Aethyl	. . . . . .	7,589	1,112
Buttersaures „	. . . . . .	6,477	
Oelsaures „	. . . . . .	21,909	1,124
Stearinsaures „	(berechn.) .	20,785	
Maleïnsaures „	. . . . . .	9,625	1,245
Bernsteinsaures „	. . . . . .	8,380	
Itaconsaures „	. . . . . .	10,467	1,120
Brenzweinsaures „	. . . . . .	9,347	
Citraconsaures „	. . . . . .	10,517	1,170
Brenzweinsaures „	. . . . . .	9,347	
Citraconsaures Methyl	. . . . . .	8,364	1,156
Brenzweinsaures „	(berechn.)[1]	7,208	
		Mittel	1,154 = — H_2

Werthe, wie wir sie früher auch schon häufiger gefunden hatten.

---

[1])

Malonsaures Aethyl	7,410	
„ Methyl	5,280	
Diff.		2,130
Bernsteinsaures Aethyl	8,380	
„ Methyl	6,232	
Diff.		2,148
Mittel		2,139
Brenzweinsaures Aethyl	9,347	
	2,139	
„ Methyl	7,208	

Beziehungen zwischen Alkoholen, Säuren und Estern.

Da man sich die Ester aus Säure und Alkohol unter Austritt von Wasser entstanden denken kann, so ist es von Interesse, die Drehungsänderungen zu berechnen, die dem Austritt einer Molekel Wasser entsprechen. Es ergeben sich hierfür die folgenden Werthe:

				Diff. f. H_2O
Ameisensäure		1,671		
Methylalkohol		1,640		
		3,311		
Ameisensaures Methyl		2,495		
		0,816	=	0,816
Ameisensäure	s =	0,648		
Normale Alkohole	s =	0,704		
		1,352		
Ameisensaure Ester . . .	s =	0,462		
		0,890	=	0,890
Essigsäure		2,525		
Methylalkohol		1,640		
		4,165		
Essigsaures Methyl		3,362		
		0,803	=	0,803
Essigsäure	s =	0,479		
Normale Alkohole	s =	0,704		
		1,183		
Essigsaure Ester	s =	0,368		
		0,815	=	0,815
Essigsäure		2,525		
Isobutylalkohol		4,936		
		7,461		
Essigsaures Isobutyl		6,623		
		0,838	=	0,838
Buttersäure		4,472		
Methylalkohol		1,640		
		6,112		
Buttersaures Methyl		5,387		
		0,725	=	0,725
Normale Säuren, $C_nH_{2n}O_2$	s =	0,388		
„ Alkohole, $C_nH_{2n+2}O$	s =	0,704		
		1,092		
„ Ester, $C_nH_{2n}O_2$	s =	0,325		
		0,767	=	0,767

			Diff. f. H_2O
Isobuttersäure	4,479		
Aethylalkohol	2,780		
	7,259		
Isobuttersaures Aethyl	6,479		
	0,780	=	0,780
Propionsäure	3,462		
Isopropylalkohol	4,019		
	7,481		
Propionsaures Isopropyl	6,595		
	0,886	=	0,886
Isovaleriansäure	5,635		
Aethylalkohol	2,780		
	8,415		
Isovaleriansaures Aethyl	7,615		
	0,800	=	0,800
2 Essigsäure	5,050		
Aethylenglycol	2,943		
	7,993		
Essigsaures Aethylenglycol	6,454		
	1,539	=	2 × 0,770
2 Propionsäure	6,924		
Aethylenglycol	2,943		
	9,867		
Propionsaures Aethylenglycol	8,318		
	1,549	=	2 × 0,774
Undecylensäure	12,547		
Aethylalkohol	2,780		
	15,327		
Undecylensaures Aethyl	14,530		
	0,797	=	0,797
Malonsäure	3,474		
2 Methylalkohol	3,280		
	6,754		
Malonsaures Methyl	5,280		
	1,474	=	2 × 0,737
Malonsäure	3,474		
2 Aethylalkohol	5,560		
	9,034		
Malonsaures Aethyl	7,410		
	1,624	=	2 × 0,812

		Diff. f. H_2O
Bernsteinsäure (berechnet) . . .	4,478	
2 Methylalkohol	3,280	
	7,758	
Bernsteinsaures Methyl	6,232	
	1,526	$= 2 \times 0,763$
Bernsteinsäure	4,478	
2 Aethylalkohol	5,560	
	10,038	
Bernsteinsaures Aethyl	8,380	
	1,658	$= 2 \times 0,829$
Bernsteinsäure	4,478	
2 Propylalkohol	7,536	
	12,014	
Bernsteinsaures Propyl	10,363	
	1,651	$= 2 \times 0,826$
Glutarsäure	5,482	
2 Aethylalkohol	5,560	
	11,042	
Glutarsaures Aethyl	9,356	
	1,686	$= 2 \times 0,843$
Bernsteinsäure	4,478	
2 Isobutylalkohol	9,872	
	14,350	
Bernsteinsaures Isobutyl	12,707	
	1,643	$= 2 \times 0,822$
Maleïnsäure	5,633	
2 Aethylalkohol	5,560	
	11,193	
Maleïnsaures Aethyl	9,625	
	1,568	$= 2 \times 0,784$
Citraconsäure	6,567	
2 Aethylalkohol	5,560	
	12,127	
Citraconsaures Aethyl	10,517	
	1,610	$= 2 \times 0,805$
Citraconsäure	6,567	
2 Methylalkohol	3,280	
	9,847	
Citraconsaures Methyl	8,364	
	1,483	$= 2 \times 0,742$
	Mittel	0,801 Diff. f. H_2O

Die dem Austritt einer Molekel Wasser entsprechende Drehungsänderung beträgt also im Mittel 0,80 und muss als ziemlich constant angesehen werden, wenn man bedenkt, dass zu ihrer Berechnung stets die Kenntniss dreier molecularer Drehungen erforderlich ist; es ist daher nicht ausgeschlossen, dass die Abweichungen möglicherweise allein durch die Beobachtungsfehler bedingt sind. Es ist ferner zu beachten, dass die sämmtlichen betrachteten Ester keine geschlossene ringförmige Constitution besitzen, so dass die Differenz nahe mit derjenigen übereinstimmt, welche wir für die nicht ringförmigen Aether der Alkohole (§. 12) und Anhydride der Säuren (§. 15) gefunden haben, die im Mittel **den Werth 0,760** ergeben.

Es lässt sich demnach die folgende Regel aussprechen: Verbinden sich e Molecüle einer Säure von der molecularen Drehung S mit f Molecülen eines Alkohols von der Drehung A unter Austritt von g Molecülen Wasser zu einem Ester von der Drehung E, so herrscht stets die Beziehung

$$eS + fA = E + g\,0{,}8.$$

Man kann also, wenn von den drei Drehungen S, A und E zwei bekannt sind, immer die dritte berechnen. Voraussichtlich dürfte die Gleichung auch für die nicht vollständig esterificirten Verbindungen, d. h. die Estersäuren, ihre Gültigkeit behalten. Sollte sich die obige Beziehung als allgemein gültig herausstellen, so würden sich für die Reihenconstanten der Alkohole, Säuren und Ester bestimmte Bedingungen ableiten lassen, insonderheit die Frage betreffend, welches Glied einer jeden homologen Reihe zuerst die richtige Reihenconstante liefert, worauf hier aber zur Zeit nicht näher eingegangen werden soll.

Der organischen Esterbildung entspricht die anorganische Salzbildung aus Säure und Metallhydrat unter Austritt von Wasser. Bei der letzteren ist nach den in §. 7 ausgeführten Berechnungen die dem Austritt einer Molekel Wasser entsprechende Drehungsänderung einfach gleich HO + H = 1,18 + 0,69 = 1,87, also 2,34 mal so gross wie bei der organischen Esterbildung. Es ist das wieder ein ähnliches Verhalten, wie wir es in §. 10 bereits für die Differenzen Br—Cl und J—Cl festgestellt haben.

17. Halogenderivate der Aldehyde, Säuren und Ester [1].

Aldehyde.

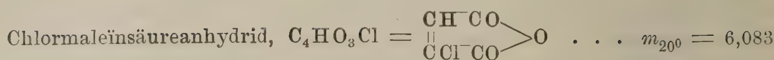
Phosgen,	$COCl_2$	m_{3^0} = 4,003
Chloral,	C_2HOCl_3 = CCl_3—CHO . . .	m_{16^0} = 6,591
Chloralhydrat,	$C_2H_3O_2Cl_3$	m_{28^0} = 7,037

Säurechloride.

Acetylchlorid,	C_2H_3OCl = CH_3—COCl	$m_?$ = 3,800
Succinylchlorid,	$C_4H_4O_2Cl_2$ = COCl—CH_2—CH_2—COCl .	m_{11^0} = 7,242
Fumarylchlorid,	$C_4H_2O_2Cl_2$ = COCl—CH=CH—COCl .	m_{16^0} = 8,747
Chlorfumarylchlorid,	$C_4HO_2Cl_3$ = COCl—CH=CCl—COCl .	m_{21^0} = 10,044

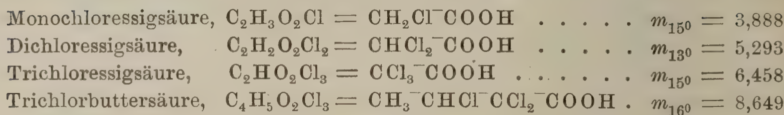
[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **51**, 808 (1887); **53**, 561, 695 (1888); **65**, 402 (1894).

Anhydride.



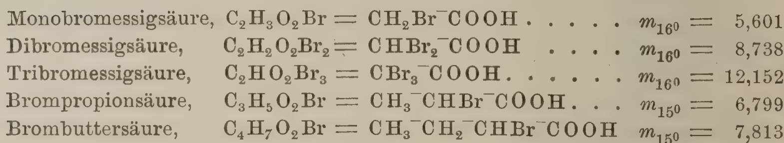
Chlormaleïnsäureanhydrid, $C_4HO_3Cl = \begin{matrix} CH-CO \\ \| \\ CCl-CO \end{matrix} > O$ . . . $m_{20^0} = 6{,}083$

Chlorderivate der Säuren.



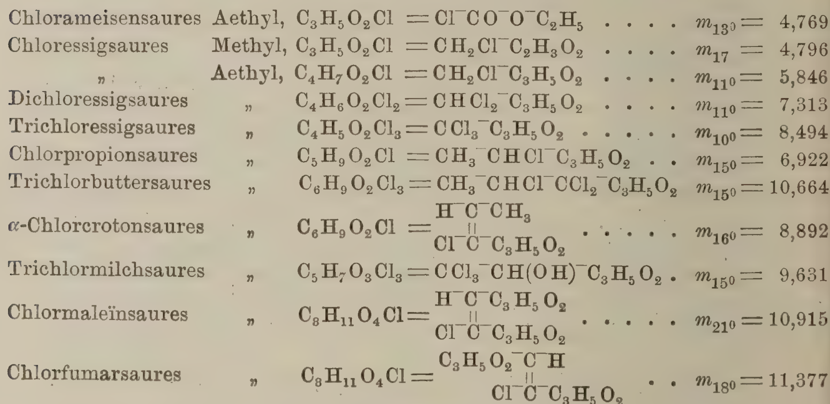
Monochloressigsäure,	$C_2H_3O_2Cl$	$= CH_2Cl-COOH$	$m_{15^0} = 3{,}888$
Dichloressigsäure,	$C_2H_2O_2Cl_2$	$= CHCl_2-COOH$	$m_{13^0} = 5{,}293$
Trichloressigsäure,	$C_2HO_2Cl_3$	$= CCl_3-COOH$	$m_{15^0} = 6{,}458$
Trichlorbuttersäure,	$C_4H_5O_2Cl_3$	$= CH_3-CHCl-CCl_2-COOH$.	$m_{16^0} = 8{,}649$

Bromderivate der Säuren.



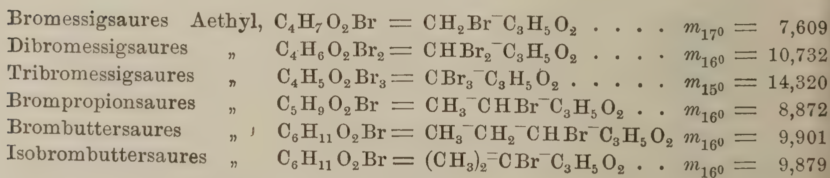
Monobromessigsäure,	$C_2H_3O_2Br$	$= CH_2Br-COOH$	$m_{16^0} = 5{,}601$
Dibromessigsäure,	$C_2H_2O_2Br_2$	$= CHBr_2-COOH$	$m_{16^0} = 8{,}738$
Tribromessigsäure,	$C_2HO_2Br_3$	$= CBr_3-COOH$	$m_{16^0} = 12{,}152$
Brompropionsäure,	$C_3H_5O_2Br$	$= CH_3-CHBr-COOH$ . . .	$m_{15^0} = 6{,}799$
Brombuttersäure,	$C_4H_7O_2Br$	$= CH_3-CH_2-CHBr-COOH$	$m_{15^0} = 7{,}813$

Chlorderivate der Ester.



Chlorameisensaures	Aethyl,	$C_3H_5O_2Cl$	$= Cl-CO-O-C_2H_5$	$m_{13^0} = 4{,}769$
Chloressigsaures	Methyl,	$C_3H_5O_2Cl$	$= CH_2Cl-C_2H_3O_2$	$m_{17} = 4{,}796$
„	Aethyl,	$C_4H_7O_2Cl$	$= CH_2Cl-C_3H_5O_2$	$m_{11^0} = 5{,}846$
Dichloressigsaures	„	$C_4H_6O_2Cl_2$	$= CHCl_2-C_3H_5O_2$	$m_{11^0} = 7{,}313$
Trichloressigsaures	„	$C_4H_5O_2Cl_3$	$= CCl_3-C_3H_5O_2$	$m_{10^0} = 8{,}494$
Chlorpropionsaures	„	$C_5H_9O_2Cl$	$= CH_3-CHCl-C_3H_5O_2$ . .	$m_{15^0} = 6{,}922$
Trichlorbuttersaures	„	$C_6H_9O_2Cl_3$	$= CH_3-CHCl-CCl_2-C_3H_5O_2$	$m_{15^0} = 10{,}664$
α-Chlorcrotonsaures	„	$C_6H_9O_2Cl$	$= \begin{matrix} H-C-CH_3 \\ \| \\ Cl-C-C_3H_5O_2 \end{matrix}$	$m_{16^0} = 8{,}892$
Trichlormilchsaures	„	$C_5H_7O_3Cl_3$	$= CCl_3-CH(OH)-C_3H_5O_2$.	$m_{15^0} = 9{,}631$
Chlormaleïnsaures	„	$C_8H_{11}O_4Cl$	$= \begin{matrix} H-C-C_3H_5O_2 \\ \| \\ Cl-C-C_3H_5O_2 \end{matrix}$	$m_{21^0} = 10{,}915$
Chlorfumarsaures	„	$C_8H_{11}O_4Cl$	$= \begin{matrix} C_3H_5O_2-C-H \\ \| \\ Cl-C-C_3H_5O_2 \end{matrix}$ . .	$m_{18^0} = 11{,}377$

Bromderivate der Ester.



Bromessigsaures	Aethyl,	$C_4H_7O_2Br$	$= CH_2Br-C_3H_5O_2$	$m_{17^0} = 7{,}609$
Dibromessigsaures	„	$C_4H_6O_2Br_2$	$= CHBr_2-C_3H_5O_2$	$m_{16^0} = 10{,}732$
Tribromessigsaures	„	$C_4H_5O_2Br_3$	$= CBr_3-C_3H_5O_2$	$m_{15^0} = 14{,}320$
Brompropionsaures	„	$C_5H_9O_2Br$	$= CH_3-CHBr-C_3H_5O_2$ . .	$m_{16^0} = 8{,}872$
Brombuttersaures	„	$C_6H_{11}O_2Br$	$= CH_3-CH_2-CHBr-C_3H_5O_2$	$m_{16^0} = 9{,}901$
Isobrombuttersaures	„	$C_6H_{11}O_2Br$	$= (CH_3)_2=CBr-C_3H_5O_2$ . .	$m_{16^0} = 9{,}879$

Jodderivate der Ester.



Jodessigsaures Aethyl, $C_4H_7O_2J = CH_2J-C_3H_5O_2$ . . . . . $m_{15^0} = 11{,}649$

Betrachten wir zunächst das Chloral und Chloralhydrat, so beträgt die Differenz ihrer molecularen Drehungen:

Chloralhydrat	7,037
Chloral	6,591
Diff.	0,446

Da die Differenz nicht gleich 1, der Drehung einer Molekel Wasser, ist, so ist das Chloralhydrat nicht als Krystallwasserverbindung, sondern als Dihydroxylverbindung, CCl_3–$CH(OH)_2$, aufzufassen; es ist also Trichloräthylidenglycol. Hiermit steht auch die Grösse seiner molecularen Drehung im Einklang, wie sich folgendermaassen zeigen lässt. Ist das Chloralhydrat wirklich Trichloräthylidenglycol, so muss seine Drehung zu der des Chlorals in derselben Beziehung stehen, wie die Drehung des Aethylidenglycols zu der des Aethylaldehyds. Die Drehung des Aethylidenglycols ist zwar nicht untersucht, lässt sich aber folgendermaassen schätzen:

Aethylenchlorid	5,485	Aethylenglycol	2,943
Aethylidenchlorid	5,335	Diff.	0,150
Diff.	0,150	Aethylidenglycol (berechn.)	2,793

Demnach bekommt man

Aethylidenglycol (berechnet)	2,793
Aethylaldehyd	2,385
Diff.	0,408

einen Werth, der mit der obigen Differenz (0,446) gut übereinstimmt.

Im Uebrigen werden, wie aus dem Folgenden hervorgeht, die früher aufgestellten Beziehungen auch von diesen Halogenderivaten ausnahmslos bestätigt.

Ersatz von Chlor durch Brom und Jod.

		Br—Cl
Monobromessigsäure	5,601	1,713
Monochloressigsäure	3,888	
Dibromessigsäure	8,738	3,445 = 2 × 1,722
Dichloressigsäure	5,293	
Tribromessigsäure	12,152	5,694 = 3 × 1,898
Trichloressigsäure	6,458	
Bromessigsaures Aethyl	7,609	1,763
Chloressigsaures „	5,846	
Dibromessigsaures „	10,732	3,419 = 2 × 1,710
Dichloressigsaures „	7,313	
Tribromessigsaures „	14,320	5,826 = 3 × 1,942
Trichloressigsaures „	8,494	
Brompropionsaures „	8,872	1,950
Chlorpropionsaures „	6,922	Mittel 1,814 = Br—Cl
Jodessigsaures „	11,649	5,803 = J—Cl
Chloressigsaures „	5,846	

(Siehe §. 10.)

Successive Einführung von Chlor, Brom und Jod.

		Cl—H
Methylaldehyd (berechnet)[1] . . .	1,198	$2,805 = 2 \times 1,402$
Phosgen	4,003	
Aethylaldehyd	2,385	$4,206 = 3 \times 1,402$
Chloral	6,591	
Aethylidenglycol (berechnet) . . .	2,793	$4,244 = 3 \times 1,415$
Chloralhydrat	7,037	
Aethylaldehyd	2,385	1,415
Acetylchlorid	3,800	
Fumarylchlorid	8,747	1,297
Chlorfumarylchlorid	10,044	
Maleïnsäureanhydrid	4,545	1,538
Chlormaleïnsäureanhydrid	6,083	
Essigsäure	2,525	1,363
Monochloressigsäure	3,888	1,405
Dichloressigsäure	5,293	1,165
Trichloressigsäure	6,458	
Buttersäure	4,472	$4,177 = 3 \times 1,392$
Trichlorbuttersäure	8,649	
Ameisensaures Aethyl	3,564	1,205
Chlorameisensaures Aethyl . . .	4,769	
Essigsaures Methyl	3,362	1,434
Chloressigsaures Methyl	4,796	
Essigsaures Aethyl	4,462	1,384
Chloressigsaures „	5,846	1,467
Dichloressigsaures „	7,313	1,181
Trichloressigsaures „	8,494	

---

[1]) Methylalkohol, $CH_3(OH)$ 1,640
(OH)—H (§. 11) 0,186

CH_4 1,454
$O—H_2$ (§. 13) . . . . — 0,255

Methylaldehyd, CH_2O 1,199

oder

Alkohole . . . . s = 0,704
Aldehyde . . . . s = 0,262

Diff. 0,442

Methylalkohol 1,640
Diff. 0,442

Methylaldehyd 1,198

		Cl—H
Propionsaures Aethyl	5,452	1,470
Chlorpropionsaures „	6,922	
Buttersaures „	6,477	4,187 = 3 × 1,396
Trichlorbuttersaures „	10,664	
Crotonsaures „	7,589	1,303
α-Chlorcrotonsaures „	8,892	
Milchsaures „ (ber.)[1] . .	5,638	3,993 = 3 × 1,331
Trichlormilchsaures „	9,631	
Maleïnsaures „	9,625	1,290
Chlormaleïnsaures „	10,915	
Fumarsaures „	10,116	1,261
Chlorfumarsaures „	11,377	
		Mittel **1,358 = Cl—H**

(Die Abweichungen vom Mittel dürfen natürlich nicht auf Beobachtungsfehler allein zurückgeführt werden.)

		Br—H
Essigsäure	2,525	
Monobromessigsäure	5,601	3,076
Dibromessigsäure	8,738	3,137
Tribromessigsäure	12,152	3,414
Propionsäure	3,462	3,337
Brompropionsäure	6,799	
Buttersäure	4,472	3,341
Brombuttersäure	7,813	
Essigsaures Aethyl	4,462	
Bromessigsaures „	7,609	3,147
Dibromessigsaures „	10,732	3,123
Tribromessigsaures „	14,320	3,588
Propionsaures „	5,452	3,420
Brompropionsaures „	8,872	
Buttersaures „	6,477	3,424
Brombuttersaures „	9,901	
Isobuttersaures „	6,479	3,400
Isobrombuttersaures „	9,879	
		Mittel **3,310 = Br—H**
Essigsaures „	4,462	**7,187 = J—H**
Jodessigsaures „	11,649	
(Siehe §. 10.)		

[1])

Propionsaures Aethyl	5,452
(OH)—H (§. 11)	0,186
Milchsaures Aethyl	5,638

Stereoisomere Verbindungen.

Fumarsaures Aethyl . . .	10,116	Chlorfumarsaures Aethyl . . .	11,377
Maleïnsaures „ . . .	9,625	Chlormaleïnsaures „ . . .	10,915
Diff.	0,491	Diff.	0,462
	Mittel 0,476		

(Siehe §. 16.)

Drehungsdifferenz gesättigter und ungesättigter Verbindungen.

			Diff. f. $-H_2$
Fumarylchlorid	8,747		
Diff.	0,476		
Maleïnylchlorid (berechnet)	8,271		
Succinylchlorid	7,242		
	1,029	=	1,029
Chlorpropionsaures Aethyl	6,922		
CH_2	1,023		
Chlorbuttersaures Aethyl (berechnet) .	7,945		
α-Chlorcrotonsaures „	8,892		
	0,947	=	0,947
Bernsteinsaures Aethyl	8,380		
Cl—H	1,358		
Chlorbernsteinsaures Aethyl (berechnet) .	9,738		
Chlormaleïnsaures „	10,915		
	1,177	=	1,177
		Mittel	**1,051** = **$-H_2$**

(Siehe §. 16.)

Beziehungen zwischen Alkoholen, Säuren und Estern.

			Diff. f. H_2O
Monochloressigsäure	3,888		
Methylalkohol	1,640		
	5,528		
Chloressigsaures Methyl	4,796		
	0,732	=	0,732
Monochloressigsäure	3,888		
Aethylalkohol	2,780		
	6,668		
Chloressigsaures Aethyl	5,846		
	0,822	=	0,822

		Diff. f. H_2O
Dichloressigsäure	5,293	
Aethylalkohol	2,780	
	8,073	
Dichloressigsaures Aethyl	7,313	
	0,760 =	0,760
Trichloressigsäure	6,458	
Aethylalkohol	2,780	
	9,238	
Trichloressigsaures Aethyl	8,494	
	0,744 =	0,744
Trichlorbuttersäure	8,649	
Aethylalkohol	2,780	
	11,429	
Trichlorbuttersaures Aethyl	10,664	
	0,765 =	0,765
Monobromessigsäure	5,601	
Aethylalkohol	2,780	
	8,381	
Bromessigsaures Aethyl	7,609	
	0,772 =	0,772
Dibromessigsäure	8,738	
Aethylalkohol	2,780	
	11,518	
Dibromessigsaures Aethyl	10,732	
	0,786 =	0,786
Tribromessigsäure[1]	12,299	
Aethylalkohol	2,780	
	15,079	
Tribromessigsaures Aethyl	14,320	
	0,759 =	0,759
Brompropionsäure	6,799	
Aethylalkohol	2,780	
	9,579	
Brompropionsaures Aethyl	8,872	
	0,707 =	0,707
Brombuttersäure	7,813	
Aethylalkohol	2,780	
	10,593	
Brombuttersaures Aethyl	9,901	
	0,692 =	0,692

(Siehe §. 16.) Mittel 0,754 Diff. f. H_2O

[1]) Diesen Werth findet Humburg bei 16° [Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 401 (1893)].

Säurechloride.

			Cl—(OH)
Acetylchlorid	3,800		
Essigsäure	2,525		
	1,275	=	1,275
Succinylchlorid	7,242		
Bernsteinsäure (berechnet)	4,478		
	2,764	=	2 × 1,382
Maleïnsäure	5,633		
Stereoisomere Differenz	0,476		
Fumarsäure (berechnet)	6,109		
Fumarylchlorid	8,747		
	2,638	=	2 × 1,319
Chlorfumarsaures Aethyl	11,377		
2 × Diff. f. H_2O	1,508		
	12,885		
2 Aethylalkohol	5,560		
Chlorfumarsäure (berechnet)	7,325		
Chlorfumarylchlorid	10,044		
	2,719	=	2 × 1,360
		Mittel	**1,334 = Cl—(OH)**

Dieser Werth giebt die Drehungsdifferenz für den Fall, dass das (OH) der Carboxylgruppe CO(OH) durch Cl ersetzt wird.

18. Stickstoffverbindungen [1]).

Aminbasen.

Ammoniak,	NH_3		$m_{90°}$	= 1,818
Aethylamin,	C_2H_7N	$= C_2H_5-NH_2$	$m_{60°}$	= 3,609
Diäthylamin,	$C_4H_{11}N$	$= (C_2H_5)_2=NH$	$m_{90°}$	= 5,662
Triäthylamin,	$C_6H_{15}N$	$= (C_2H_5)_3N$	$m_{100°}$	= 8,518
Propylamin,	C_3H_9N	$= C_3H_7-NH_2$	$m_{100°}$	= 4,564
Dipropylamin,	$C_6H_{15}N$	$= (C_3H_7)_2=NH$	$m_{110°}$	= 7,549
Tripropylamin,	$C_9H_{21}N$	$= (C_3H_7)_3N$	$m_{100°}$	= 11,664
Isobutylamin,	$C_4H_{11}N$	$= (CH_3)_2=CH-CH_2-NH_2$	$m_{150°}$	= 5,692
Diisobutylamin,	$C_8H_{19}N$	$= (C_4H_9)_2=NH$	$m_{150°}$	= 9,936
Allylamin,	C_3H_7N	$= CH_2=CH-CH_2-NH_2$	$m_{140°}$	= 5,588
Pentamethylendiamin,	$C_5H_{14}N_2$	$= NH_2-[CH_2]_5-NH_2$	$m_{140°}$	= 7,492
Piperidin,	$C_5H_{11}N$	$= CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NH$	$m_{130°}$	= 5,810

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 55, 680 (1889).

Cyanäther.

Aethylcyanid, $C_3H_5N = C_2H_5{}^-CN$ . . . . $m_{13^0} = 3,331$
Trimethylencyanid, $C_5H_6N_2 = CN^-[CH_2]_3{}^-CN$ . . . . . . $m_{10^0} = 5,136$

Nitroverbindungen.

Nitromethan, $CH_3O_2N = CH_3{}^-N\!<\!{O \atop O}$ . . . . $m_{10^0} = 1,858$
Nitroäthan, $C_2H_5O_2N = C_2H_5{}^-NO_2$ . . . . $m_{10^0} = 2,837$
Nitropropan, $C_3H_7O_2N = C_3H_7{}^-NO_2$ . . . . $m_{19^0} = 3,819$
Nitrochloroform, $CCl_3{}^-NO_2$ . . . . $m_{13^0} = 5,384$

Aminbasen.

Die Ersetzung von Wasserstoff des Ammoniaks durch Kohlenwasserstoffreste liefert die folgenden Drehungsänderungen:

			Diff. f. C_2H_4
Ammoniak	$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$	1,818	
			1,791
Aethylamin	$N\left\{\begin{matrix}Ae\\H\\H\end{matrix}\right.$	3,609	
			2,053
Diäthylamin	$N\left\{\begin{matrix}Ae\\Ae\\H\end{matrix}\right.$	5,662	
			2,856
Triäthylamin	$N\left\{\begin{matrix}Ae\\Ae\\Ae\end{matrix}\right.$	8,518	

			Diff. f. C_3H_6
Ammoniak	$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$	1,818	
			2,746
Propylamin	$N\left\{\begin{matrix}Pr\\H\\H\end{matrix}\right.$	4,564	
			2,985
Dipropylamin	$N\left\{\begin{matrix}Pr\\Pr\\H\end{matrix}\right.$	7,549	
			4,115
Tripropylamin	$N\left\{\begin{matrix}Pr\\Pr\\Pr\end{matrix}\right.$	11,664	

			Diff. f. C_4H_8 (iso)
Ammoniak	$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$	1,818	
			3,874
Isobutylamin	$N\begin{cases}Bu\\H\\H\end{cases}$	5,692	
			4,244
Diisobutylamin	$N\begin{cases}Bu\\Bu\\H\end{cases}$	9,936	

Dass hierin keine Unregelmässigkeiten erblickt werden dürfen, lehren die weiter unten folgenden Betrachtungen.

Isobutylamin	5,692	
Butylamin (berechn. 4,564 + 1,023)	5,587	
	0,105 =	0,105
Diisobutylamin	9,936	
Dibutylamin (berechn.)	9,595	
	0,341 =	2 × 0,170
(Siehe §. 16.)	Mittel	0,138 = Isogruppe

Allylamin	5,588
Propylamin	4,564
	1,024 = $-H_2$

Dieser Werth ist etwas grösser, als er sich sonst gewöhnlich für Allylverbindungen ergiebt (§. 16).

Für die Ersetzung des Hydroxyls OH der Alkohole durch die Amingruppe NH_2 ergeben sich folgende Drehungsdifferenzen:

		$(NH_2)-(OH)$
Aethylamin	3,609	0,829
Aethylalkohol	2,780	
Propylamin	4,564	0,796
Propylalkohol	3,768	
Isobutylamin	5,692	0,756
Isobutylalkohol	4,936	
Allylamin	5,588	0,906
Allylalkohol	4,682	
Pentamethylendiamin	7,492	1,487 = 2 × 0,744
Pentamethylenglycol (berechn.)[1]	6,005	
	Mittel	0,806 = $(NH_2)-(OH)$

[1]) Nach §. 11 ist

Amylalkohol 0,704 + 5 × 1,023 =	5,819	
(OH)—H	0,186	
Pentamethylenglycol	6,005 =	$CH_2(OH)-[CH_2]_3-CH_2(OH)$.

Der Ersetzung des Sauerstoffs der Aether der Alkohole durch NH entsprechen folgende Drehungsänderungen:

		(NH)—O
Aethyläther	4,777	
Diäthylamin	5,662	
	0,885 =	0,885
2 Propylalkohol	7,536	
Diff. f. H_2O (§. 12)	0,766	
Propyläther (berechn.)	6,770	
Dipropylamin	7,549	
	0,779 =	0,779
2 Isobutylalkohol	9,872	
Diff. f. H_2O	0,766	
Isobutyläther (berechn.)	9,106	
Diisobutylamin	9,936	
	0,830 =	0,830
Pentamethylenglycol (berechn.)	6,005	
bei ringförmiger Atombindung Diff. f. H_2O (§. 12)	1,008	
$CH_2<^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}>O$ Pentamethylenoxyd (berechn.)	4,997	
Piperidin	5,810	
	0,813 =	0,813
	Mittel	0,827 = (NH)—O

Dieser Werth ist demnach identisch mit dem bei den primären Aminen für die Differenz (NH_2)—(OH) abgeleiteten Werthe 0,806. Beachtenswerth ist, dass die letzte Rechnung beweist, dass das Piperidin ringförmig constituirt ist.

Mit Hülfe der molecularen Drehungen der Alkohole, Aether und des Ammoniaks lassen sich die Rotationen der Aminbasen auch folgendermaassen zum Voraus schätzen:

		Diff. f. H_2O
Aethylalkohol, C_2H_6O	2,780	
Ammoniak, NH_3	1,818	
	4,598	
Aethylamin, C_2H_7N	3,609	
	0,989 =	0,989
Aethyläther, $C_4H_{10}O$	4,777	
Ammoniak, NH_3	1,818	
	6,595	
Diäthylamin, $C_4H_{11}N$	5,662	
	0,933 =	0,933
Propylalkohol, C_3H_8O	3,768	
Ammoniak, NH_3	1,818	
	5,586	
Propylamin, C_3H_9N	4,564	
	1,022 =	1,022

		Diff. f. H_2O
Propyläther (berechn.), $C_6H_{14}O$	6,770	
Ammoniak, NH_3	1.818	
	8,588	
Dipropylamin, $C_6H_{15}N$	7,549	
	1,039 =	1,039
Isobutylalkohol, $C_4H_{10}O$	4,936	
Ammoniak, NH_3	1,818	
	6,754	
Isobutylamin, $C_4H_{11}N$	5,692	
	1,062 =	1,062
Isobutyläther (berechn.), $C_8H_{18}O$	9,106	
Ammoniak, NH_3	1,818	
	10,924	
Diisobutylamin, $C_8H_{19}N$	9,936	
	0,988 =	0,988
Allylalkohol, C_3H_6O	4,682	
Ammoniak, NH_3	1,818	
	6,500	
Allylamin, C_3H_7N	5,588	
	0,912 =	0,912
Pentamethylenglycol (berechn.), $C_5H_{12}O_2$	6,005	
2 Ammoniak, N_2H_6	3,636	
	9,641	
Pentamethylendiamin, $C_5H_{14}N_2$	7,492	
	2,149 =	2 × 1,074
Pentamethylenoxyd (berechn.), $C_5H_{10}O$	4,997	
Ammoniak, NH_3	1,818	
	6,815	
Piperidin, $C_5H_{11}N$	5,810	
	1,005 =	1,005
	Mittel	1,003 Diff. f. H_2O

		Diff. f. $2H_2O$
2 Aethylalkohol, $C_4H_{12}O_2$	5,560	
Ammoniak, NH_3	1,818	
	7,378	
Diäthylamin, $C_4H_{11}N$	5,662	
	1,716 =	1,716
2 Propylalkohol, $C_6H_{16}O_2$	7,536	
Ammoniak, NH_3	1,818	
	9,354	
Dipropylamin, $C_6H_{15}N$	7,549	
	1,805 =	1,805

		Diff. f. $2H_2O$
2 Isobutylalkohol, $C_8H_{20}O_2$	9,872	
Ammoniak, NH_3	1,818	
	11,690	
Diisobutylamin, $C_8H_{19}N$	9,936	
	1,754 =	1,754
	Mittel	**1,758 Diff. f. $2H_2O$**

(sehr nahe gleich 1,003 + 0,766 wie erforderlich)

		Diff. f. $3H_2O$
3 Aethylalkohol, $C_6H_{18}O_3$	8,340	
Ammoniak, NH_3	1,818	
	10,158	
Triäthylamin, $C_6H_{15}N$	8,518	
	1,640 =	1,640
3 Propylalkohol, $C_9H_{24}O_3$	11,304	
Ammoniak, NH_3	1,818	
	13,122	
Tripropylamin, $C_9H_{21}N$	11,664	
	1,458 =	1,458
	Mittel	**1,549 Diff. f. $3H_2O$**

Um einen tieferen Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen, bedarf es eines eingehenderen Studiums der Stickstoffverbindungen.

Cyanäther.

Für die Ersetzung des Hydroxyls OH der Alkohole durch die Gruppe CN ergeben sich folgende Drehungsdifferenzen:

		(CN)—(OH)
Aethylalkohol	2,780	
Aethylcyanid	3,331	
	0,551 =	0,551
Propylalkohol	3,768	
(OH)—H (§. 11)	0,186	
Trimethylenglycol (berechnet) $CH_2(OH)^-CH_2^-CH_2(OH)$ . .	3,954	
Trimethylencyanid	5,136	
	1,182 =	2 × 0,591
	Mittel	**0,571 = (CN)—(OH)**

Für die anorganischen Verbindungen (§. 7) beträgt dagegen diese Differenz Cl—(HO) — {Cl—(CN)} = 2,82 — 3,35 = (CN)—(OH) = — 0,53. Diesem Werthe kommt jedoch nur eine sehr geringe Genauigkeit zu, da die Differenz Cl—(CN) mit Hülfe eines einzigen Cyanids berechnet worden ist. Die Untersuchung weiterer anorganischer Cyanide wäre daher von grossem Interesse.

Ein Vergleich der Cyanäther mit den entsprechenden Bromiden ergiebt das folgende Resultat:

		Br—(CN)
Aethylbromid	5,851	2,520
Aethylcyanid	3,331	
Trimethylenbromid	10,341	$5,205 = 2 \times 2,602$
Trimethylencyanid	5,136	
	Mittel	**2,561 = Br—(CN)**

Schliesslich seien noch die folgenden Beziehungen erwähnt:

		Diff. f. $2H_2O$
Propionsäure, $C_3H_6O_2$	3,462	
Ammoniak, NH_3	1,818	
	5,280	
Aethylcyanid, C_3H_5N	3,331	
	1,949	= 1,949
Glutarsäure, $C_5H_8O_4$	5,482	
2 Ammoniak, N_2H_6	3,636	
	9,118	
Trimethylencyanid, $C_5H_6N_2$	5,136	
	3,982	$= 2 \times 1,991$
	Mittel	**1,970 Diff. f. $2H_2O$**

Einem H_2O entspräche demnach die Differenz 0,985, welche sehr nahe gleich dem für die Aminbasen abgeleiteten Werth 1,003 ist. Von Interesse wäre eine Untersuchung der Amide, weil aus Säuren und Ammoniak unter Wasserabspaltung zunächst die Säureamide entstehen, und sich dann unter nochmaliger Wasserabspaltung die entsprechenden Cyanäther bilden.

Nitroverbindungen.

Für die Ersetzung des Hydroxyls OH der Alkohole durch die Nitrogruppe $-N\genfrac{}{}{0pt}{}{\leqslant O}{\leqslant O}$ ergeben sich folgende Drehungsdifferenzen:

		(NO_2)—(OH)
Nitromethan	1,858	(0,218)
Methylalkohol	1,640	
Nitroäthan	2,837	0,057
Aethylalkohol	2,780	
Nitropropan	3,819	0,051
Propylalkohol	3,768	
	Mittel	**0,054 = (NO_2)—(OH)**

Ein Vergleich der Nitrokohlenwasserstoffe mit den entsprechenden Chloriden liefert folgendes Resultat:

		Cl—(NO_2)
Aethylchlorid	4,039	1,202
Nitroäthan	2,837	

		Cl—(NO_2)
Propylchlorid	5,056	1,237
Nitropropan	3,819	
Kohlenstofftetrachlorid	6,582	1,198
Nitrochloroform	5,384	
	Mittel	**1,212 = Cl—(NO_2)**

19. Ketonartige Körper. Ein besonderes Interesse bieten in der Chemie die tautomeren Verbindungen, welche die Charaktere zweier Verbindungsreihen in sich vereinigen, und denen man daher je nach ihren Reactionen mit gleicher Berechtigung zwei verschiedene Constitutionsformeln beilegen kann, die sich nur durch die Bindungsweise einzelner Atome von einander unterscheiden. Diese eine chemische Doppelnatur zeigenden Substanzen stellen einen speciellen Fall der Isomerie dar. Während nämlich die gewöhnlichen Isomeren nicht ohne Weiteres in einander übergeführt werden können, sind die Tautomeren sehr leicht einer gegenseitigen Umwandlung unter Bindungswechsel fähig. Man kann sich vorstellen, dass solchen doppeldeutigen Verbindungen im freien Zustande wohl eine bestimmte Atomgruppirung (die stabile Form) entspricht, die aber bei gewissen Reactionen in die isomere Atomgruppirung (die labile Form) übergeht. Die wahre Constitution der chemisch unthätigen Substanz dürfte daher aus ihrem chemischen Verhalten kaum erschlossen werden können; sichere Aufschlüsse darüber könnte allein das Studium der physikalischen Eigenschaften geben. Da nun die elektromagnetische Drehung in so hohem Maasse mit der molecularen Anordnung der Elemente variirt, so lässt die Bestimmung der magnetischen Rotation tautomerer Verbindungen wohl am ehesten Rückschlüsse über die Constitution dieser Substanzen im Zustande der chemischen Unthätigkeit zu. Weil aber wegen der immerhin bis jetzt noch recht spärlichen Bearbeitung der elektromagnetischen Eigenschaften nur in einer geringen Anzahl von Fällen die Beeinflussung der magnetischen Drehung durch die in Betracht kommenden Constitutionsverschiedenheiten mit genügender Bestimmtheit beurtheilt werden kann, so darf man sich allerdings nicht verhehlen, dass die magnetischen Drehungen nicht mit absoluter Sicherheit zu Constitutionsbestimmungen verwerthet werden können, sondern dass sie Probleme dieser Art nur mit mehr oder weniger grosser Wahrscheinlichkeit zu lösen vermögen. Jedenfalls hat Perkin in diesem Gebiete die Methode der elektromagnetischen Drehung mit einigem Erfolg angewendet und damit einen werthvollen Beitrag zur Frage der Tautomerie geliefert.

Perkin's Arbeiten[1]) beziehen sich auf Verbindungen, in welchen die Ketongruppe oder Acetyl CH_3-CO- angenommen wird. Ein typisches Beispiel dieser Art ist der Acetessigester, für welchen die Ketonformel $CH_3-CO-CH_2-C_3H_5O_2$ und die Enolformel $CH_3-C(OH)=CH-C_3H_5O_2$ in Betracht kommen. Im ersteren Falle wäre er der Ester einer gesättigten Ketonsäure, im letzteren Falle der Ester einer ungesättigten Oxysäure. Da nun die ungesättigten Verbin-

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **45**, 421 (1884); **61**, 800 (1892); **65**, 815 (1894).

dungen ausnahmslos eine höhere Drehung haben als die gesättigten, so ist die Möglichkeit vorhanden, zu entscheiden, welche Formel dem Acetessigester im Zustande der chemischen Unthätigkeit zukommt. Bevor wir aber einen Theil der von Perkin untersuchten ketonartigen Körper der Besprechung unterziehen, sollen erst noch die Methoden auseinandergesetzt werden, mit deren Hülfe sich die molecularen Drehungen solcher Verbindungen berechnen lassen. Wir wollen uns jedoch nicht der Methoden Perkin's zur Schätzung der Drehungen bedienen, sondern die Berechnungen in einfacherer und bedeutend einwandsfreierer Weise vornehmen.

Die einzige bisher untersuchte und unzweifelhaft ketonartige Säure ist die



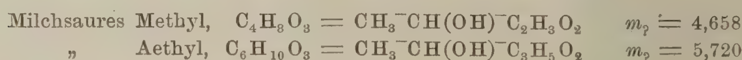
Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3 = CH_3{-}CO{-}COOH$ $m_{14^0} = 3,557$

Vergleicht man ihre Drehung mit derjenigen der Propionsäure, $CH_3{-}CH_2{-}COOH$, so ergiebt sich der Einfluss des Ersatzes von zwei Atomen Wasserstoff durch ein Atom Sauerstoff folgendermaassen:

Brenztraubensäure	3,557	
Propionsäure	3,462	
Diff.	0,095	$= O{-}H_2$

Dieser Werth ist also im Gegensatz zu der negativen Differenz bei den Ketonen in §. 14 positiv.

Um die Drehungen der Derivate der Oxysäuren schätzen zu können, bedienen wir uns der folgenden beiden milchsauren Ester:



Milchsaures Methyl, $C_4H_8O_3 = CH_3{-}CH(OH){-}C_2H_3O_2$ $m_? = 4,658$
„ Aethyl, $C_5H_{10}O_3 = CH_3{-}CH(OH){-}C_3H_5O_2$ $m_? = 5,720$

Ein Vergleich mit den entsprechenden Estern der Propionsäure ergiebt:

		(OH)—O
Milchsaures Methyl	4,658	0,284
Propionsaures Methyl (berechn.)	4,374	
Milchsaures Aethyl	5,720	0,268
Propionsaures Aethyl	5,452	
Mittel		0,276 = (OH)—H

Dies ist ein grösserer Werth als der für die Alkohole in §. 11 gefundene. Setzt man jetzt noch beim Uebergange von den gesättigten zu den ungesättigten Hydroxylverbindungen den Werth $-H_2 = 1,154$, wie wir ihn in §. 16 bei den Estern gefunden haben, so erhält man für die ungesättigten Hydroxyverbindungen $(OH){-}H{-}H_2 = 0,276 + 1,154 = O{-}H_2 = 1,430$. Diese besitzen mithin eine um $1,430 - 0,095 = 1,335$ grössere Drehung als die isomeren gesättigten Ketonverbindungen. Der letzte Werth 1,335 oder etwa 1,3 ist jedoch bis auf eine bis zwei Einheiten der ersten Decimale unsicher; etwa mit der gleichen Genauigkeit können wir auch die molecularen Drehungen der ketonartigen Körper im Voraus berechnen.

Acetessigsaures Aethyl, $C_6H_{10}O_3$,
$m_{16^0} = 6{,}501$, $m_{90^0} = 6{,}470$.

Für die Ketoform berechnet sich die Drehung wie folgt:

Buttersaures Aethyl, $C_6H_{12}O_2$ . . .	6,477
$O-H_2$	0,095
$CH_3{}^-CO^-CH_2{}^-C_3H_5O_2$	6,572

Demnach ist die Drehung der Enolform, $CH_3{}^-C(OH)^-CH^-C_3H_5O_2$, 6,572 + 1,335 = 7,907. Da 6,501 gefunden wurde, so spricht die Drehung unzweideutig für die ketonartige Constitution des Esters. Dieselbe wird auch nicht geändert, wenn der Ester bis auf 90⁰ erhitzt wird, weil seine Drehung um den gewöhnlichen Betrag[1]) abnimmt. Um eine Erklärung dafür zu haben, dass der Acetessigester bei gewissen Umwandlungsreactionen im Sinne der enolförmigen Atomgruppirung reagirt, scheint die folgende Ansicht sehr annehmbar zu sein. Im Zustande der chemischen Unthätigkeit besteht der Acetessigester aus der Ketoform und einer sehr geringen Menge der Enolform, die sich beide das Gleichgewicht halten. Bei gewissen Bildungsprocessen tritt dann zunächst allein die Enolform in Reaction, wodurch das Gleichgewicht zwischen Ketoform und Enolform gestört wird, so dass in dem Maasse, als die Enolform bei der Reaction aufgebraucht wird, sich die Ketoform in die Enolform umsetzen muss; in dieser Weise verläuft dann die ganze Reaction im Sinne der enolförmigen Atomgruppirung. Die Richtigkeit dieser Ansicht wird sich weiter unten beim Studium einiger anderer Ketonkörper ergeben.

Die zwischen der berechneten und gefundenen Drehung vorhandene Differenz von 6,572 — 6,501 = 0,071 wird grossentheils durch Beobachtungsfehler bedingt sein und den Umstand, dass die zur Berechnung herangezogenen Substanzen chemisch nicht ganz rein waren. Da sich nun die Brenztraubensäure besonders schwer rein darstellen lässt, so dürfte es sich empfehlen, von jetzt ab für die Ketonverbindungen $O-H_2$ = 6,501 — 6,477 = **0,024** zu setzen und somit für die isomeren Hydroxylverbindungen eine um 1,430 — 0,024 = **1,406** grössere Drehung anzunehmen.

Aethylacetessigsaures Aethyl, $C_8H_{14}O_3$,
$m_{18^0} = 8{,}329$.

Für die Ketoform berechnet sich die folgende Drehung:

Aethylmalonsaures Aethyl	9,272
Malonsaures Aethyl	7,410
Diff.	1,862
Acetessigsaures Aethyl	6,501
Diff.	1,862
$CH_3{}^-CO^-CH(C_2H_5)^-C_3H_5O_2$ . . .	8,363

[1]) Die Drehungsänderung für 100⁰ Temperaturdifferenz steigt bei den Fettkörpern nur selten über 4 Proc.; s. Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1063 (1896).

Dieser Ester hat daher gleichfalls eine ketonartige Constitution.

Allylacetessigsaures Aethyl, $C_9H_{14}O_3$,

$m_{14^0} = 10,382$.

Der Ketoform entspräche die folgende Drehung:

Allylmalonsaures Aethyl	11,281	
Malonsaures Aethyl	7,410	
Diff.		3,871
Allylessigsäure	6,426	
Essigsäure	2,525	
Diff.		3,901
Mittel		3,886
Acetessigsaures Aethyl	6,501	
Diff.	3,886	
$CH_3{-}CO{-}CH(CH_2{-}CH{=}CH_2){-}C_3H_5O_2$ . .	10,387	

Der Ester hat also die Ketoform.

Acetbernsteinsaures Aethyl, $C_{10}H_{16}O_5$,

$m_{23^0} = 10,343$.

Die Ketoform ergäbe die folgende Drehung:

Aethylmalonsaures Aethyl	9,272
Malonsaures Aethyl	7,410
Diff.	1,862
Bernsteinsaures Aethyl	8,380
Diff.	1,862
Aethylbernsteinsaures Aethyl (ber.) .	10,242
O—H_2 . .	0,024
$CH_3{-}CO{-}CH{-}C_3H_5O_2$ (mit $CH_2{-}C_3H_5O_2$ an CH)	10,266

Der Ester ist mithin von ketonartiger Constitution.

Aethylidenacetessigsaures Aethyl, $C_8H_{12}O_3$,

$m_{20^0} = 9,370$.

Seine Constitution ist:

$CH_3{-}CO{-}C{-}C_3H_5O_2$ (mit $=CH{-}CH_3$ an C)	9,370
Aethylacetessigsaures Aethyl . . .	8,329
Diff.	1,041 = — H_2

da die Differenz einen früher schon häufiger gefundenen Werth hat.

Lävulinsäure, $C_5H_8O_3$,
$m_{15^0} = 5{,}520.$

Für die Ketoform berechnet sich die Drehung wie folgt:

Valeriansäure, $C_5H_{10}O_2$	5,513
O—H_2	0,024
$CH_3{}^-CO^-CH_2{}^-CH_2{}^-COOH$	5,537

Die Drehung macht demnach die Ketonstructur sehr wahrscheinlich.

Acetondicarbonsaures Aethyl, $C_9H_{14}O_5$,
$m_{16^0} = 9{,}608, \quad m_{94^0} = 9{,}374.$

Für die Ketoform berechnet sich die folgende Drehung:

Glutarsaures Aethyl, $C_9H_{16}O_4$	9,356
O—H_2	0,024
$C_3H_5O_2{}^-CH_2{}^-CO^-CH_2{}^-C_3H_5O_2$ . . .	9,380

Mithin ist die Drehung der Enolform, $C_3H_5O_2{}^-CH{}^=C(OH)^-CH_2{}^-C_3H_5O_2$, $9{,}380 + 1{,}406 = 10{,}786$. Da bei 16^0 die Drehung 9,608 gefunden wurde, so enthält dieser Ester neben der Ketoform bereits eine merkliche Menge der Enolform, worauf auch die starke Abnahme der Drehung beim Erhitzen auf 94^0 hindeutet, indem mit steigender Temperatur die Enolform in die Ketoform umgesetzt wird. Das zwischen den beiden Formen bestehende Gleichgewicht ist eben eine Function der Temperatur.

Diketone.

Acetylaceton, $C_5H_8O_2$, Methylacetylaceton, $C_6H_{10}O_2$, und Aethylacetylaceton, $C_7H_{12}O_2$.

Für die Diketone sind drei verschiedene Constitutionsformeln möglich, z. B. für das Acetylaceton:

a. Diketon . . . . $CH_3{}^-CO^-CH_2{}^-CO^-CH_3$,
b. Hydroxyketon . . . . $CH_3{}^-C(OH){}^=CH^-CO^-CH_3$,
c. Dihydroxyverbindung . . $CH_3{}^-C(OH){}^=C{}^=C(OH)^-CH_3$.

Die diesen Atomgruppirungen entsprechenden Drehungen der drei Körper sollen zunächst berechnet werden.

Drehungen der Diketone.

I. a. Acetylaceton, $CH_3{}^-CO^-CH_2{}^-CO^-CH_3$.

Acetessigsaures Aethyl, $C_6H_{10}O_3$	6,501
Essigsaures „ $C_4H_8O_2$	4,462
$(CH_3{}^-CO)$—H	2,039
Aceton, C_3H_6O	3,514
$(CH_3{}^-CO)$—H	2,039
ber. Dreh.	5,553

II. a. Methylacetylaceton, $CH_3{}^-CO{}^-CH(CO{}^-CH_3){}^-CH_3$.

Methyläthylketon, C_4H_8O (ber.)	. . . .	4,456
	$(CH_3{}^-CO)$—H	2,039
	ber. Dreh.	6,495

III. a. Aethylacetylaceton, $CH_3{}^-CO{}^-CH(CO{}^-CH_3){}^-CH_2{}^-CH_3$.

Methylpropylketon, $C_5H_{10}O$	. . . .	5,499
	$(CH_3{}^-CO)$—H	2,039
	ber. Dreh.	7,538

Drehungen der Hydroxyketone.

I. b. Acetylaceton, $CH_3{}^-C(OH){}^=CH{}^-CO{}^-CH_3$.

Isopropylalkohol, $CH_3{}^-CH(OH){}^-CH_3$	. . . . . .	4,019
	$-H_2$	1,154
	$CH_3{}^-C(OH){}^=CH_2$	5,173
	$(CH_3{}^-CO)$—H	2,039
	ber. Dreh.	7,212

Diese Drehung ist um 7,212 — 5,553 = 1,659 grösser als diejenige des isomeren Diketons.

II. b. Methylacetylaceton.

Berechnete Drehung: 6,495 + 1,659 = 8,154.

III. b. Aethylacetylaceton.

Berechnete Drehung: 7,538 + 1,659 = 9,197.

Drehungen der Dihydroxyverbindungen.

I. c. Acetylaceton, $CH_3{}^-C(OH){}^=C{}^=C(OH){}^-CH_3$.

Aethylenglycol, $C_2H_6O_2$	. . . .	2,943
	$3CH_2$	3,069
	$C_5H_{12}O_2$	6,012
	$-H_4$	2,308
	ber. Dreh.	8,320

Die Drehung ist um 8,320 — 5,553 = 2,767 grösser als die des isomeren Diketons.

II. c. Methylacetylaceton.

Berechnete Drehung: 6,495 + 2,767 = 9,262.

III. c. Aethylacetylaceton.

Berechnete Drehung: 7,538 + 2,767 = 10,305.

In der Tabelle auf folgender Seite sind die so berechneten Drehungen mit den gefundenen zusammengestellt.

Substanz	Berechnete m			Beobachtete			
	Diketone	Hydroxy-ketone	Dihydroxy-verbind.	t^0	m	t^0	m
Acetylaceton	5,553	7,212	8,320	17	7,175	93	6,599
Methylacetylaceton . . .	6,495	8,154	9,262	17	7,290	96	6,670
Aethylacetylaceton . . .	7,538	9,197	10,305	19	7,890	93	7,562

Die drei Verbindungen zeigen bei gewöhnlicher Temperatur durchweg eine höhere Drehung, als für die Diketone berechnet wurde. Da hier ein Gleichgewicht zwischen drei Formen besteht, so lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, in welchem Verhältniss die beiden ungesättigten Hydroxyformen zur Erhöhung der molecularen Drehung beitragen, weil ja möglicher Weise schon merkliche Mengen der Dihydroxyformen in den Substanzen enthalten sein können. Aus der starken Abnahme der Drehung mit zunehmender Temperatur ergiebt sich auch hier wieder, dass sich das Gleichgewicht bei steigender Temperatur zu Gunsten der Diketonform verschiebt. Dafür spricht noch folgende Erscheinung. Das Methylacetylaceton gab kurz nach der Erhitzung bei 15° die Drehung 6,765, und erst nach Wochen stellte sich die vor dem Erhitzen gefundene Drehung wieder her.

Perkin[1]) untersuchte noch ein Gemisch von Acetylaceton und Essigsäureanhydrid in äquimolecularen Mengen ($C_5H_8O_2$, $C_4H_6O_3$) auf seine magnetische Drehung hin und fand $m_? = 11{,}271$, während eine einfache Addition der molecularen Drehungen den Werth $C_5H_8O_2 + C_4H_6O_3 = 7{,}175 + 4{,}282 = 11{,}457$ liefert. Hiernach hat sich also die Drehung des Acetylacetons nur sehr wenig geändert.

Acetbrenztraubensaures Aethyl, $C_7H_{10}O_4$,

$$m_{20^0} = 10{,}127, \quad m_{90^0} = 9{,}820.$$

Unter Voraussetzung der Diketonstructur würde sich berechnen:

Brenztraubensaures Aethyl[1]),	$CH_3{}^-CO^-C_3H_5O_2$.	5,504
	$(CH_3{}^-CO)$—H . .	2,039
$CH_3{}^-CO^-CH_2{}^-CO^-C_3H_5O_2$		7,543

Hydroxyketonstructur:

$CH_3{}^-CO^-CH{}^=C(OH)^-C_3H_5O_2$ und $CH_3{}^-C(OH){}^=CH^-CO^-C_3H_5O_2$ werden nahe die gleiche Drehung besitzen. Für die erstere Atomgruppirung berechnet sich:

Milchsaures Aethyl,	$C_5H_{10}O_3$	5,720
	$-H_2$	1,154
	$C_5H_8O_3$	6,874
	$(CH_3{}^-CO)$—H	2,039
	ber. Dreh.	8,913

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 61, 820 (1892); die Temperatur ist nicht angegeben.

Dihydroxystructur:

Die Differenz zwischen den Drehungen des Diketons und Hydroxyketons beträgt 8,913 — 7,543 = 1,370; wird diese zur Drehung des letzteren addirt, so erhält man die der Atomgruppirung $CH_3{}^-C(OH){}^=C{}^=C(OH){}^-C_3H_5O_2$ entsprechende Drehung 8,913 + 1,370 = 10,283.

Da die Drehung 10,127 gefunden wurde, so enthält dieser Ester fast nur die Dihydroxyform. Aus der beträchtlichen Abnahme der Drehung mit der Temperatur folgt wieder, dass die Verbindung mit steigender Temperatur theilweise eine Umlagerung in die isomeren Ketoformen erleidet.

Acetbrenztraubensaures Methyl, $C_6H_8O_4$,
$m_{66^0} = 8,876$.

Essigsaures Aethyl	4,462
„ Methyl	3,362
Diff. f. CH_2	1,100

Um diesen Betrag sollte auch die Drehung dieses Acetylesters von der des vorhergehenden differiren. Demnach erhält man die Drehungen

Diketon	6,443
Hydroxyketon	7,813
Dihydroxyverbindung	9,183

Der Ester verhält sich also ganz wie der Aethylester und besitzt die Dihydroxyform $CH_3{}^-C(OH){}^=C{}^=C(OH){}^-C_2H_3O_2$.

Diacetylessigsaures Aethyl, $C_8H_{12}O_4$,
$m_{18^0} = 10,699$, $m_{93^0} = 10,449$.

Die der Diketonstructur entsprechende Drehung berechnet sich wie folgt:

Acetessigsaures Aethyl, $C_6H_{10}O_3$	6,501
$(CH_3{}^-CO)$—H . .	2,039
$(CH_3{}^-CO)_2CH{}^-C_3H_5O_2$	8,540

Um die Drehungen für die Hydroxyketon- und Dihydroxystructur zu finden, können wir uns der bei dem acetbrenztraubensauren Aethyl berechneten Differenz 1,370 bedienen:

Diketon	8,540
	1,370
Hydroxyketon, $CH_3{}^-C(OH){}^=C(C_3H_5O_2){}^-CO{}^-CH_3$ . .	9,910
	1,370
Dihydroxyverb., $CH_3{}^-C(OH){}^=C(C_3H_5O_2){}^-C(OH){}^=CH_2$.	11,280

Da die beobachtete Drehung 10,699 ist, so scheint der Ester ein Gemisch aller drei Formen zu sein. Bei steigender Temperatur findet wieder Umsetzung in die Ketoformen statt.

Diacetylaceton, $C_7H_{10}O_3$,
$m_{59^0} = 10{,}223$, $m_{96^0} = 9{,}587$.

Die den vier möglichen Atomgruppirungen entsprechenden Drehungen berechnen sich folgendermaassen:

Aceton,	$CH_3{}^-CO^-CH_3$	3,514
	$2 \times \{(CH_3{}^-CO)—H\}$	4,078
Triketon,	$CH_3{}^-CO^-CH_2{}^-CO^-CH_2{}^-CO^-CH_3$	7,592
		1,370
Hydroxydiketon,	$CH_3{}^-C(OH)^=CH^-CO^-CH_2{}^-CO^-CH_3$	8,962
		1,370
Dihydroxyketon,	$CH_3{}^-C(OH)^=CH^-CO^-CH^-C(OH)^-CH_3$ . .	10,332
		1,370
Trihydroxyverb.,	$CH_3{}^-C(OH)^=C^=C(OH)^-CH^=C(OH)^-CH_3$ . .	11,702

Die bei 59° gefundene Drehung 10,223 stimmt mit der für die Dihydroxyketonform berechneten überein, woraus aber in keiner Weise geschlossen werden darf, dass das Diacetylaceton etwa vorwiegend aus der Dihydroxyverbindung besteht, weil es ebensogut alle vier Formen in merklichen Mengen enthalten kann. Aus einer Gleichung mit drei Unbekannten lässt sich eben nicht viel schliessen. Die sehr starke Abnahme der Drehung mit steigender Temperatur lässt wieder erkennen, dass bei höherer Temperatur eine Umlagerung in die gesättigteren Formen erfolgt.

β-Amidocrotonsaures Aethyl, $C_6H_{11}O_2N$,
$m_{16^0} = 10{,}775$.

Die Drehung dieses Esters würde sich so berechnen:

Acetessigsaures Aethyl (Ketoform),	$CH_3{}^-CO^-CH_2{}^-C_3H_5O_2$	6,501
		1,370
„ „ (Enolform),	$CH_3{}^-C(OH)^=CH^-C_3H_5O_2$ . . .	7,871
	$(NH_2)—(OH)$ (§. 18)	0,806
β-Amidocrotonsaures Aethyl,	$CH_3{}^-C(NH_2)^=CH^-C_3H_5O_2$ . . .	8,677

Wäre der Ester dagegen imidobuttersaures Aethyl, so würde die Drehung folgende sein:

$CH_3{}^-CO^-CH_2{}^-C_3H_5O_2$	6,501
(NH)—O (§. 18)	0,827
β-Imidobuttersaures Aethyl, $CH_3{}^-C(NH)^-CH_2{}^-C_3H_5O_2$ . . .	7,328

Da die Drehung 10,775 beobachtet wurde, so lässt hier also die Berechnung ganz und gar im Stich[1]). Jedenfalls dürfte aber diese

[1]) Der Grund hierfür dürfte sich bei der Untersuchung einfacherer Amidosäuren ergeben.

ausserordentlich hohe Drehung auf die ungesättigte Constitution hinweisen.

Dimethylacetylaceton, $C_7H_{12}O_2$,

$m_{20^0} = 7,046$, $m_{92^0} = 6,995$.

Für die gesättigte Ketonformel würde sich die folgende Drehung berechnen:

Dimethylmalonsaures Aethyl	9,268
Malonsaures "	7,410
Diff.	1,858
Acetylaceton (Ketoform ber.)	5,553
$CH_3{-}CO{-}C(CH_3)_2{-}CO{-}CH_3$	7,411

Die beobachtete, auffallend kleine Drehung weist unzweifelhaft auf den reinen Ketoncharakter der Verbindung hin; auch nimmt die Drehung mit steigender Temperatur nur um den gewöhnlichen Betrag ab.

Allylacetylaceton, $C_8H_{12}O_2$,

$m_{16^0} = 10,597$, $m_{96^0} = 9,851$.

Acetylaceton (Ketoform ber.),	$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$	5,553
	$(CH_2{-}CH{=}CH_2){-}H$	3,886
Allylacetylaceton (Diketon),	$CH_3{-}CO{-}CH(C_3H_5){-}CO{-}CH_3$ . . .	9,439
		1,370
" (Hydroxyketon),	$CH_3{-}C(OH){=}C(C_3H_5){-}CO{-}CH_3$ . .	10,809
		1,370
" (Dihydroxyverb.),	$CH_3{-}C(OH){-}C(C_3H_5){-}C(OH){=}CH_2$.	12,179

Die gefundene Drehung 10,597 bei 16⁰ beweist das Vorhandensein von Doppelbindungen. Mit steigender Temperatur nimmt die Drehung stark ab, einem Uebergange in den Diketonzustand entsprechend.

Hydracetylaceton, $C_5H_{10}O_2$,

$m_{15^0} = 5,871$, $m_{95^0} = 5,831$.

Unter der Annahme, dass dieser Verbindung die Constitution des Acetoisopropylalkohols zukommt, berechnet sich ihre Drehung wie folgt:

Isopropylalkohol, $CH_3{-}CH(OH){-}CH_3$	4,019
$(CH_3{-}CO){-}H$	2,039
$CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}CO{-}CH_3$	6,058

Die Substanz ist also eine reine Ketonverbindung, worauf auch die geringe Abnahme der Drehung mit steigender Temperatur hindeutet.

Aethylcarboxyacetessigsaures Aethyl, $C_9H_{14}O_5$,

$m_{15^0} = 10,401$, $m_{83^0} = 10,181$.

Für die gesättigte Form (acetylmalonsaures Aethyl) berechnet sich die folgende Drehung:

Malonsaures Aethyl, $C_3H_5O_2{}^-CH_2{}^-C_3H_5O_2$ . . .	7,410
$(CH_3{}^-CO)$—H	2,039
$C_3H_5O_2{}^-CH(CO^-CH_3){}^-C_3H_5O_2$	9,449

Der Ester könnte aber auch die ungesättigte Constitution besitzen $CH_3{}^-C(O^-C_3H_5O_2){}^=CH^-C_3H_5O_2$ mit der Drehung $9,449 + 1,370 = 10,819$. In Wirklichkeit enthält er demnach beide Formen, wobei die Menge der Ketoform bei höherer Temperatur wächst.

Aethyloxycrotonsaures Aethyl, $C_8H_{14}O_3$, $m_{32^0} = 10,430$.

Aethyloxybuttersaures Aethyl[1]), $CH_3{}^-CH(O^-C_2H_5){}^-CH_2{}^-C_3H_5O_2$ . .	8,678
$-H_2$	1,154
$CH_3{}^-C(O^-C_2H_5){}^=CH^-C_3H_5O_2$	9,832

Die Drehung dieses mit dem äthylacetessigsauren Aethyl isomeren Esters entspricht daher sicher einer ungesättigten Verbindung.

Acetessigsaure Ester.

Acetessigsaures Aethyl, $CH_3{}^-CO^-CH_2{}^-C_3H_5O_2$ . .	6,501
Diff. zwischen Aethyl- u. Methylester	1,100
$C_5H_8O_3$, acetessigsaures Methyl (ber.)	5,401
$CH_3{}^-CO^-CH_2{}^-C_2H_3O_2$ (beob.) . . . . m_{16^0} =	5,376
Dimethylmalonsaures Aethyl	9,268
Malonsaures "	7,410
Diff.	1,858
Acetessigsaures Methyl (ber.)	5,401
$C_7H_{12}O_3$, dimethylacetessigsaures Methyl (ber.) .	7,259
$CH_3{}^-CO^-C(CH_3)_2{}^-C_2H_3O_2$ (beob.) . . . . . . m_{16^0} =	7,133
Acetessigsaures Aethyl	6,501
Diff.	1,858
$C_8H_{14}O_3$, dimethylacetessigsaures Aethyl (ber.) . .	8,359
$CH_3{}^-CO^-C(CH_3)_2{}^-C_3H_5O_2$ (beob.) . . . . . m_{17^0} =	8,169
Diäthylmalonsaures Aethyl	11,197
Malonsaures "	7,410
Diff.	3,787
Acetessigsaures Aethyl	6,501
$C_{10}H_{18}O_3$, diäthylacetessigsaures Aethyl (ber.) . .	10,288
$CH_3{}^-CO^-C(C_2H_5)_2{}^-C_3H_5O_2$ (beob.) . . . . . m_{16^0} =	10,115

Die vier Derivate des Acetessigesters verhalten sich mithin sämmtlich wie reine Ketonverbindungen.

---

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **65**, 822 (1894); die Temperatur ist nicht angegeben.

20. Organische Salze und Ester der Mineralsäuren. Die molecularen Drehungen der hierher gehörigen Verbindungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt [1]).

Substanz	Formel	t^0	m
Organische Salze.			
Ameisensaures Natrium	$Na(CHO_2)$	18	2,35
„ Ammonium	$NH_4(CHO_2)$	17	3,36
Essigsaures Natrium	$Na(C_2H_3O_2)$	15	3,28
„ Ammonium	$NH_4(C_2H_3O_2)$	17	4,25
„ Mangan	$Mn(C_2H_3O_2)_2$	—[2])	5,48
„ Nickel	$Ni(C_2H_3O_2)_2$	—	8,37
Propionsaures Natrium	$Na(C_3H_5O_2)$	15	4,31
„ Ammonium	$NH_4(C_3H_5O_2)$	19	5,26
Buttersaures Natrium	$Na(C_4H_7O_2)$	18	5,33
Ester der Mineralsäuren.			
Sulfate.			
Methylsulfat	$(CH_3)_2SO_4$	23	4,01
Nitrate.			
Methylnitrat	$(CH_3)NO_3$	10	2,06
Aethylnitrat	$(C_2H_5)NO_3$	10	3,08
Propylnitrat	$(C_3H_7)NO_3$	8	4,08
Isobutylnitrat	$(C_4H_9)NO_3$	9	5,18
Isoamylnitrat	$(C_5H_{11})NO_3$	20	6,18
Aethylennitrat	$(C_2H_4)(NO_3)_2$	13	3,77
Glycerinnitrat (Nitroglycerin)	$(C_3H_5)(NO_3)_3$	14	5,40
Nitrite.			
Isobutylnitrit	$(C_4H_9)NO_2$	8	5,51
Carbonate.			
Aethylcarbonat	$(C_2H_5)_2CO_3$	12	5,48
Hydrochloride.			
Salzsaures Aethylamin	$(C_2H_7N)HCl$	16	8,00
„ Diäthylamin	$(C_4H_{11}N)HCl$	15	9,90
„ Triäthylamin	$(C_6H_{15}N)HCl$	16	11,74
„ Piperidin	$(C_5H_{11}N)HCl$	13	10,03
Teträthylammoniumchlorid	$(C_2H_5)_4NCl$	17	13,62

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **49**, 777 (1886); **55**, 680 (1889); **59**, 981 (1891); **65**, 402 (1894). Jahn, Wied. Ann. **43**, 280 (1891). Wachsmuth, ebend. **44**, 377 (1891). — [2]) D. h. die Temperatur ist nicht angegeben.

Die organischen Salze liefern die folgenden Beziehungen:

		Na—H
$Na(CHO_2)$	2,35	0,68
CH_2O_2	1,67	
$Na(C_2H_3O_2)$	3,28	0,76
$C_2H_4O_2$	2,52	
$Na(C_3H_5O_2)$	4,31	0,85
$C_3H_6O_2$	3,46	
$Na(C_4H_7O_2)$	5,33	0,86
$C_4H_8O_2$	4,47	
	Mittel	0,79 = Na—H

		NH_4—Na
$NH_4(CHO_2)$	3,36	1,01
$Na(CHO_2)$	2,35	
$NH_4(C_2H_3O_2)$	4,25	0,97
$Na(C_2H_3O_2)$	3,28	
$NH_4(C_3H_5O_2)$	5,26	0,95
$Na(C_3H_5O_2)$	4,31	
	Mittel	0,98 = NH_4—Na

$Na(C_2H_3O_2)$	3,28	0,54 = Na—$^1/_2$ Mn
$^1/_2\,Mn(C_2H_3O_2)_2$	2,74	
$^1/_2\,Ni(C_2H_3O_2)_2$	4,18	0,90 = $^1/_2$ Ni—Na
$Na(C_2H_3O_2)$	3,28	

Indem wir wie bei den anorganischen Salzen (§. 7) die Atomrotation Na = 1,07 setzen, ergeben sich die folgenden Atomrotationen:

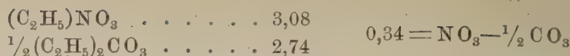
H = 0,28 NH_4 = 2,05 Mn = 1,06 Ni = 3,94

Dieselben sind innerhalb der Versuchsfehler und unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Drehungen der anorganischen Salze ziemlich stark mit der Verdünnung variiren, in vollkommener Uebereinstimmung mit den früher in §. 7 abgeleiteten Atomrotationen. Dies ist aber von grossem Werthe, weil demnach auch die organischen Salze zu der so überaus wichtigen Bestimmung der Atomrotationen der Metalle herangezogen werden dürfen[1]).

Eine ähnliche Betrachtung giebt für die Alkylester der anorganischen Säuren folgende Beziehungen:

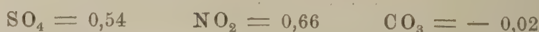
$(CH_3)NO_3$	2,06	0,06 = NO_3—$^1/_2\,SO_4$
$^1/_2(CH_3)_2SO_4$	2,00	
$(C_4H_9)NO_2$	5,51	0,33 = NO_2—NO_3 [2])
$(C_4H_9)NO_3$	5,18	

[1]) Von Interesse wäre auch die Untersuchung von Metallsalzen der Estersäuren. — [2]) KNO_2—KNO_3 = 0,50 (§. 7).



$(C_2H_5)NO_3$	3,08	$0,34 = NO_3 - \frac{1}{2}CO_3$
$\frac{1}{2}(C_2H_5)_2CO_3$	2,74	

Setzen wir wie in §. 7 $NO_3 = 0,33$, so folgt:



$SO_4 = 0,54$ $NO_2 = 0,66$ $CO_3 = -0,02$

Werthe, die mit den früher für die anorganischen Salze erhaltenen kaum in Uebereinstimmung zu bringen sind. Hierfür sprechen auch die folgenden Beziehungen:

		NO_3-OH
$(CH_3)NO_3$	2,06	0,42
CH_4O	1,64	
$(C_2H_5)NO_3$	3,08	0,30
C_2H_6O	2,78	
$(C_3H_7)NO_3$	4,08	0,31
C_3H_8O	3,77	
$(C_4H_9)NO_3$	5,18	0,24
$C_4H_{10}O$	4,94	
$(C_5H_{11})NO_3$	6,18	0,22
$C_5H_{12}O$	5,96	
$(C_2H_4)(NO_3)_2$	3,77	$0,83 = 2 \times 0,42$
$C_2H_6O_2$	2,94	
$(C_3H_5)(NO_3)_3$	5,40	$1,29 = 3 \times 0,43$
$C_3H_8O_3$	4,11	
		Mittel $0,33 = NO_3-OH$

		$Cl-NO_3$
C_2H_5Cl	4,04	0,96
$(C_2H_5)NO_3$	3,08	
C_3H_7Cl	5,06	0,98
$(C_3H_7)NO_3$	4,08	
C_4H_9Cl	6,14	0,96
$(C_4H_9)NO_3$	5,18	
$C_5H_{11}Cl$	7,17	0,99
$(C_5H_{11})NO_3$	6,18	
$C_2H_4Cl_2$	5,48	$1,71 = 2 \times 0,86$
$(C_2H_4)(NO_3)_2$	3,77	
$C_3H_5Cl_3$	7,90	$2,50 = 3 \times 0,83$
$(C_3H_5)(NO_3)_3$	5,40	
		Mittel $0,93 = Cl-NO_3$

Die Cyanäther (§. 18) gaben $CN-OH = 0,57$; nach §. 10 ist noch $Br-Cl = 1,85$ und $J-Cl = 6,03$. Die folgende Tabelle zeigt, in wie

starkem Maasse die Differenzwerthe für die Fettkörper und anorganischen Verbindungen differiren:

	Für Fettkörper	Für anorganische Verbindungen
$Cl—NO_3$	0,93	3,67
$Br—NO_3$	2,78	7,72
$J—NO_3$	6,96	17,91
$CN—NO_3$	0,24	0,32
$OH—NO_3$	— 0,33	0,85
$^1/_2 SO_4—NO_3$	— 0,06	0,13
$NO_2—NO_3$	0,33	0,50 [1]
$^1/_2 CO_3—NO_3$	— 0,34	0,07

Verhalten der Hydrochloride gegen die Aminbasen:

		Diff. f. HCl
$(C_2H_7N)HCl$	8,00	4,39
C_2H_7N	3,61	
$(C_4H_{11}N)HCl$	9,90	4,24
$C_4H_{11}N$	5,66	
$(C_6H_{15}N)HCl$	11,74 (?)	(3,22)
$C_6H_{15}N$	8,52	
$(C_5H_{11}N)HCl$	10,03	4,22
$C_5H_{11}N$	5,81	
	Mittel	4,28 = Diff. f. HCl

Aehnlich geben die Ammoniumsalze:

NH_4Cl	6,10	4,28 = Diff. f. HCl
NH_3	1,82	
NH_4Br	10,18	8,36 = Diff. f. HBr
NH_3	1,82	
NH_4J	20,00	18,18 = Diff. f. HJ
NH_3	1,82	
$(NH_4)_2SO_4$	4,98	1,34 = Diff. f. H_2SO_4
$2NH_3$	3,64	
$(NH_4)HSO_4$	3,46	1,64 = Diff. f. H_2SO_4
NH_3	1,82	
NH_4NO_3	2,27	0,45 = Diff. f. HNO_3
NH_3	1,82	

Die Differenzen für Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure sind direct gleich den molecularen Drehungen dieser Säuren, wie sie bei gewissen

[1]) $KNO_2—KNO_3$ = 0,50 (§. 7).

Concentrationen in wässerigen Lösungen (§. 5) gefunden wurden, während die Differenzen für die Schwefelsäure und Salpetersäure kleiner sind als die molecularen Drehungen der beiden Säuren, wenn schon nicht völlig ausgeschlossen ist, dass die Drehungen bei sehr grosser Verdünnung den Differenzwerthen ziemlich nahe kommen werden. — Auch die Ammoniaksalze der schwachen Fettsäuren zeigen in wässerigen Lösungen Molecularrotationen, welche nahe gleich der Summe der Drehungen des Ammoniaks und der Säuren sind [1]):

$NH_4(CHO_2)$	3,36	$NH_4(C_2H_3O_2)$	4,25
NH_3	1,82	NH_3	1,82
Diff.	1,54	Diff.	2,43
CH_2O_2	1,67	$C_2H_4O_2$	2,52

$NH_4(C_3H_5O_2)$	5,26
NH_3	1,82
Diff.	3,44
$C_3H_6O_2$	3,46

Die Ersetzung von Wasserstoff des Ammoniumchlorids durch das Radical C_2H_5 liefert die folgenden Drehungsänderungen:

		Diff. f. C_2H_4
$ClN\{H, H, H, H\}$	6,10	
		1,90
$ClN\{Ae, H, H, H\}$	8,00	
		1,90
$ClN\{Ae, Ae, H, H\}$	9,90	
		1,84
$ClN\{Ae, Ae, Ae, H\}$	11,74	
		1,88
$ClN\{Ae, Ae, Ae, Ae\}$	13,62	1,88 Mittel

Analoge Betrachtungen wurden bereits für die Aminbasen (§. 18) angestellt, bei denen sich die Differenzen aber nicht constant erwiesen.

Von Interesse ist noch der Vergleich der Alkylnitrite mit den isomeren Nitrokohlenwasserstoffen:

---

[1]) Siehe dagegen die Voraussage Ostwald's, Allgem. Chem., 2. Aufl., 1891, 1, 804.

Isobutylalkohol, $(C_4H_9)OH$	4,936
(NO_2)—(OH) (§. 18)	0,054
Isonitrobutan, $(C_4H_9)N\lessgtr^{O}_{O}$ (ber.)	4,99
Isobutylnitrit, $(C_4H_9)O^{-}N^{=}O$	5,51

Die Nitrite besitzen das grössere Drehungsvermögen.

Vierter Theil.

Aromatische Körper.

21. Aromatische Verbindungen. Wenn sich auch beim Studium der aliphatischen Verbindungen für die elektromagnetischen Drehungen eine Fülle von regelmässigen und im Grossen und Ganzen ziemlich constanten Beziehungen ergeben hat, so machten sich doch schon in vielen Fällen enorme constitutive Einflüsse geltend, die erst durch weitere Untersuchungen vollkommen aufgeklärt werden können [1]). Man kann daher von vornherein erwarten, dass die aromatischen Körper wegen der Fülle von Isomerien und der Verschiedenheit aller Substitutionsproducte in ihren charakteristischen Eigenschaften von den analogen Fettkörpern Drehungen zeigen werden, welche den bei den aliphatischen Verbindungen erhaltenen Beziehungen nicht mehr entsprechen und auch nicht so allgemein gültige Regelmässigkeiten erkennen lassen werden, wie die Drehungen der Fettkörper. Dies bestätigt die grosse Arbeit Perkin's [2]) über die aromatischen Verbindungen in vollem Umfange. Obgleich er die molecularen Drehungen von 180 aromatischen Stoffen ermittelt hat, konnte doch nur, wie er selbst erklärt, ein allgemeiner Ueberblick über die auftretenden Fragen gewonnen, aber kein endgültiges Ergebniss erhalten werden. Um eine Vorstellung zu geben, ein wie grosser Unterschied zwischen den Drehungen der Stoffe der fetten und aromatischen Reihe besteht, dürfte es genügen, hier einige wenige Thatsachen kurz zu erwähnen [3]).

Die der Zusammensetzungsdifferenz H_2 entsprechende Drehungsänderung gesättigter und ungesättigter Verbindungen schwankt zwischen den Grenzen 0,85 und 8,17. Während für die Fettkörper (NH_2)—H = 0,99 ist, steigert sich bei der Ersetzung von einem Wasserstoffatom durch NH_2 in den aromatischen Verbindungen die Drehung bis um

---

[1]) Einen für den Gebrauch in chemischen Laboratorien besonders geeigneten Apparat zur Bestimmung elektromagnetischer Drehungen gedenkt der Verfasser demnächst zu veröffentlichen. — [2]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 69, 1025 (1896); Zeitschr. f. physik. Chem. 21, 451 und 561 (1896). — [3]) Eine übersichtliche Zusammenstellung der sämmtlichen molecularen Drehungen der aromatischen Körper findet sich bei Perkin, Journ. Chem. Soc. 69, 1237 bis 1247 (1896).

12,35. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die übrigen Gruppen NO_2, $N(CH_3)_2$ u. s. w. Der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 entsprechen gleichfalls keine constanten Drehungsänderungen mehr. Ueber die Ursachen aber, welche die Beziehungen zwischen der elektromagnetischen Drehung und der molecularen Anordnung der aromatischen Stoffe nur in getrübter Weise zur Erscheinung kommen lassen, lässt sich bis jetzt nichts Sicheres aussagen; hierzu bedarf es noch weiterer ausgedehnter Untersuchungen. Es lohnt sich daher auch zur Zeit nicht, an dieser Stelle näher auf die Drehungen der aromatischen Körper einzugehen; es kann dies um so mehr unterbleiben, als Perkin's Arbeit über die aromatischen Verbindungen auch in deutscher Sprache in der Zeitschrift für physikalische Chemie (Bd. 21, 1896) erschienen ist, wo sich von S. 578 bis 652 eine zusammenhängende Darstellung der Drehungen aromatischer Substanzen findet.

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

I. Krystallform und chemische Zusammensetzung.

II. Raumerfüllung fester und flüssiger Körper und chemische Zusammensetzung.

III. Innere Reibung flüssiger Substanzen und chemische Zusammensetzung.

IV. Schmelzpunkte und Zusammensetzung chemischer Verbindungen.

V. Siedepunkte und Zusammensetzung chemischer Verbindungen.

VI. Lichtbrechung und chemische Zusammensetzung.

VII. Spectren einfacher und zusammengesetzter Körper und chemische Natur der letzteren.

VIII. Optisches Drehungsvermögen und chemische Zusammensetzung.

IX. Elektromagnetische Drehung und chemische Zusammensetzung.

Berichtigungen.

Seite 718, Zeile 20 von unten muss es heissen: „Ein Fall, in welchem der fragliche Einfluss u. s. w.“

Seite 720, Zeile 16 von unten lies Bromal statt Bromat.

